

石墨微粒柱电化学预富集-火焰原子吸收联用测定镉

刘文涵*, 谈金辉 张 丹 付 强 单胜艳

(浙江工业大学化材学院、绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地分析测试中心, 杭州 310032)

摘 要 以石墨微粒柱电极为工作电极,对溶液中痕量镉进行电化学预富集、溶出,并用火焰原子吸收分光光度法在线测定。极大的提高了测试灵敏度,降低检出限达 1~2 个数量级,富集倍数可达 754 倍。并就支持电解质种类和浓度,富集流速、电压,溶出液流速、电压,pH 值对测定的影响作了深入的研究。

关键词 石墨微粒,镉,电化学预富集,火焰原子吸收光谱法,联用技术

1 引 言

一般而言,FAAS 主要测定 mg/L 级浓度的元素。为了提高 FAAS 的灵敏度,人们采用了许多不同的富集手段,如溶剂萃取法、离子交换法、原子捕集法、脉冲雾化法、沉淀和共沉淀法、吸附法和蒸馏法等。虽然这些分离手段能够达到分离富集目的,但往往分析程序冗长,操作复杂。利用电化学预富集,再用火焰原子吸收光谱法测定,有过一些报道,但不外乎是电预富集后再溶出在一较小体积的溶液中或直接将电预富集后的金属丝送入火焰或石墨炉中原子化后测定^[1,2],这都是离线测定的,该法对石墨炉法有一定效果,而对火焰法的灵敏度提高不大。刘文涵^[3,4]等报道用电化学-原子吸收联用测定痕量 Cu Ca Pb,取得了较好的结果。本实验在前文^[5]的基础上,利用 FAAS 与电化学预富集技术在线联用测定 Cd²⁺,并就测定中的各种影响因素进行了探讨,取得了满意的效果。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

SF3208 型原子吸收分光光谱仪(上海分析仪器厂);WYJ45A 型晶体管直流稳压电源(天津无线电三厂);O56 双笔记录仪(日本日立公司);8904 型自动温度补偿 pH 计(江苏江环分析仪器公司);BT01-100 型蠕动泵(保定兰格恒流泵有限公司);镉空芯阴极灯(日本日立公司)。镉标准储备液(1 g/L),NaCl、NaNO₃、Na₂SO₄、KCl、KNO₃、K₂SO₄ 和 HCl 均为 AR 级,水为二次离子交换水。

2.2 实验方法

实验装置见文献[5],微粒柱在 0.1 mol/L HCl 流通下,微柱两端施加 ±3.0 V 的电压进行交替电活化。测定时将待测溶液移至高位储液槽,通过蠕动泵控制流速,使其以一定的流速经过石墨微粒柱电化学预富集柱,在一定电压下,富集至溶液流完,通过三通阀切入支持电解质溶液,在支持电解质刚通过电解池时加上一定的反向电压,使所预富集的待测元素瞬间溶出,同时把电解池出口通过三通阀接至原子化器中,用函数记录仪记录待测离子的原子吸收的信号峰形。实验条件: Cd²⁺ 浓度为 0.05 mg/L,富集量为 20 mL;预富集流速 3.5 mL/min,富集电压 5.9 V,pH 为 4.8,溶出液流速 4.5 mL/min,溶出电压 -8 V;预支持电解质 0.008 mol/L KCl;溶出支持电解质为 0.1 mol/L HCl,用量 15 mL;石墨颗粒为 0.128 mm 孔径(120 目)。原子吸收最佳测定条件是:测定波长 228.2 nm,灯电流为 7 mA,燃烧器高度为 8 mm,狭缝宽度为 0.2 mm,空气流量 5.0 L/min,乙炔流量 0.5 L/min。

3 结果与讨论

3.1 富集液中支持电解质对溶出峰的影响

研究了 NaCl、NaNO₃、Na₂SO₄、KCl、KNO₃ 及 K₂SO₄ 6 种电解质对富集的影响。发现钾盐比钠盐的响

应值大些,这是因为 K^+ 的电导率大于 Na^+ 的电导率,溶液电阻小,电沉积富集效果较好;在阴离子方面,盐酸盐的响应值较大,故选 KCl 作为支持电解质。考察了支持电解质 KCl 浓度对响应值 A 的影响。 KCl 在 $0 \sim 0.006 \text{ mol/L}$ 范围内, Cd^{2+} 的吸光度缓慢增长;当 KCl 浓度大于 0.006 mol/L 时,响应值不再增大,实验选择 0.008 mol/L 的 KCl 作为预富集的支持电解质。

3.2 溶出电解质对溶出峰的影响

在溶出过程中,要求富集在电解床上的待测元素能瞬间溶出。使用一定的支持电解质可使溶出效果更好。为了减少金属盐类对原子化器的影响, 0.1 mol/L HCl 作为溶出电解质,效果较好。

3.3 富集流速对富集效率的影响

电化学预富集时的溶液流速直接影响到待测离子在石墨床石墨颗粒表面的停留时间,从而影响了电沉积的效率。图 1 是在 0.128 mm 石墨粒径下,不同流速的富集效率 (η), $\eta = (A - A_0) / A \times 100\%$,其中 A 为富集前的吸收值, A_0 为富集后的流出液的吸收值。从图 1 可见,富集流速小,富集效率就高,流速为 1 mL/min 时,富集效率达到 94.74% ,而流速较大时,由于停留时间短,富集效率急速下降,流速为 5.5 mL/min ,富集效率只有 32.2% 。考虑到富集时间的影响,实验采用了 3.5 mL/min 的富集流速。

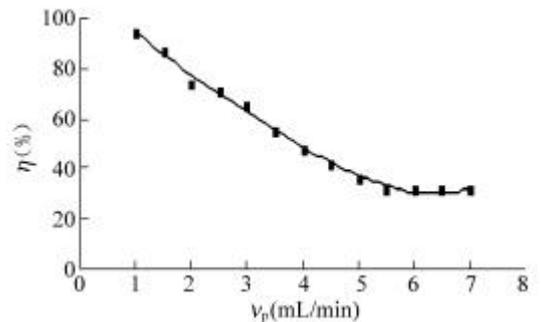


图 1 富集流速与富集效率的关系

Fig. 1 Relation between pre-concentration efficiency and flow rate of pre-concentration

$Cd^{2+} 2 \text{ mg/L}$; 富集量 (pre-concentration quantity): 20 mL

3.4 富集电压对富集效率的影响

电化学预富集池所加的电解电压,直接影响到电极反应能否进行,因而影响到富集效率。实验考察了 $0 \sim 8 \text{ V}$ 富集电压与富集效率的关系。电压过低, Cd^{2+} 未能完全充分富集;电压过高,由于产生氢气增加了电解池的内阻力并形成了与 Cd^{2+} 富集的竞争反应,造成富集效率的下降。当富集电压大于 5.9 V 时,副反应的影响大于电压对富集的影响,此时富集效率急剧下降,故选 5.9 V 的电压作为最佳富集电压。

3.5 溶出液流速对溶出峰的影响

溶出液流速对于最后测定的灵敏度影响很大。要使富集物质在一个很小的溶液体积下瞬间溶出,使溶出液中的浓度瞬间达到最大值产生一个最大的峰值响应,适当的溶出液流速是很重要的,过小会使溶出峰拖尾,过大则会有稀释作用。实验发现:溶出液流速为 4.5 mL/min 时,响应值最大。

3.6 溶出电压对溶出峰的影响

在溶出过程中,施加反向电解电压,可使富集在石墨预富集床上的镉能瞬间溶出,使流动液在尽量小的体积中瞬间达到最大浓度,得到最大响应值。实验发现,以 0.1 mol/L HCl 为溶出支持电解质时,当溶出反向电压大于 6 V 时,溶出响应值基本不变,测定一般采用 8 V 的反向电压如图 2。

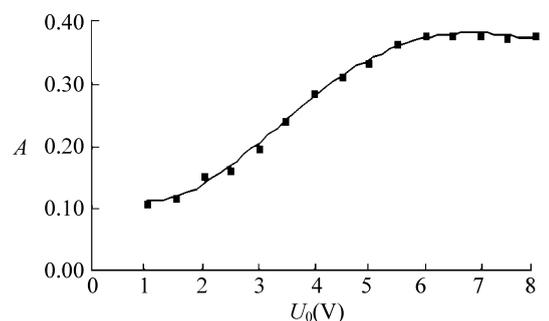


图 2 溶出电压与溶出响应值的关系

Fig. 2 Relation between response value and stripping voltage

3.7 预富集液 pH 值对富集效率的影响

预富集液的酸度对电沉积的效率影响很大(见图 3),过高还会造成镉离子的沉淀。实验表明:当 pH 为 4.8 时响应值最大,小于 4.8 时,因为 H^+ 浓度太大,使得富集过程中生成氢气的副反应剧烈,气泡增多,减少了富集有效面积,富集效率下降;实验采用 pH 值为 4.8 。

3.8 联用后的浓度与响应值的关系

测定联用时浓度与响应值的关系,试样量 20 mL 。实验发现: Cd^{2+} 在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.20 \times 10^{-4} \text{ g/L}$ 呈良好的线性关系,相关系数为 0.9942 。当富集量加大时,测出下限还可降低。

3.9 联用检测的灵敏度及检出限

待测液 Cd^{2+} 为 0.05 mg/L , 富集量 20 mL 。联用条件: 预富集流速 3.5 mL/min , 电压 5.9 V , 富集液 pH 4.8 ; 溶出液流速 4.5 mL/min , 电压 -8 V ; 预支持电解质 0.008 mol/L KCl ; 溶出支持电解质 0.1 mol/L HCl , 用量 15 mL ; 石墨颗粒 0.128 mm 孔径, 其对比测定结果列于表 1。从表 1 可见, 联用后 Cd^{2+} 1% 的特征浓度为原来的 $1/288$, 降低 2 个数量级, 检出限

表 1 Cd^{2+} 的检出限和特征浓度

	常规原子吸收 Flame atomic absorption spectrometry	本文方法 Present method
特征浓度 (1%) Characteristic concentration (g/L)	1.16×10^{-4}	4.03×10^{-7}
检出限 Detection limit (g/L)	5.8×10^{-5}	1.12×10^{-6}

下降为原来的 $1/52$ 。明显提高了测定灵敏度。若增加富集液体积, 可进一步提高灵敏度。当富集 80 mL 时, 富集倍数可达 754 倍。因电极的容量有限, 富集易达到饱和。对于低浓度的待测液, 增加富集量可以显著降低检出限。

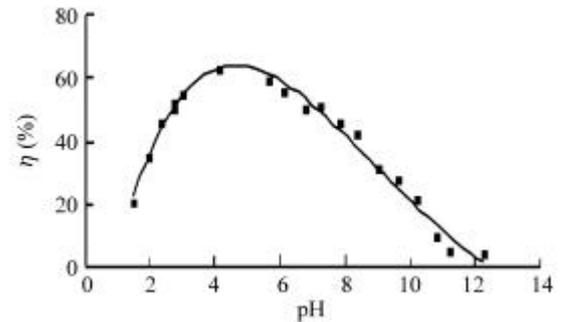


图 3 富集液 pH 与富集效率的关系

Fig. 3 Relation between pre-concentration efficiency and pH

Cd^{2+} 2 mg/L ; 富集量 (pre-concentration quantity): 20 mL

References

- 1 Roman E, Sioda, Graeme E. Batley, Walter Lund. *Talanta*, 1985, 33(5): 421 ~ 428
- 2 Holen B, Bye R, Lund W. *Anal. Chim. Acta*, 1981, 131: 37 ~ 43
- 3 Liu Wenhan(刘文涵), Tang Haodong(唐浩东), Gao Yunfang(高云芳), Zhou Zhining(周执明), Huang Rongbin(黄荣斌). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), 2000, 28(5): 649
- 4 Liu Wenhan(刘文涵), Gao Yunfang(高云芳), Huang Rongbin(黄荣斌). *Journal of Instrumental Analysis* (分析测试学报), 2002, 21(4): 44 ~ 47
- 5 Liu Wenhan(刘文涵), Hu Wei(胡伟), Zhou Zhining(周执明), Zhao Lida(赵力达), Zhao Feng(赵锋). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), 2002, 30(8): 925 ~ 927

Determination of Cadmium by Combination of Flame Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Particulate Micro-column of Electrochemical Preconcentration

Liu Wenhan*, Tan Jinhui, Zhang Dan, Fu Qiang, Shan Shengyan

(College of Chemistry Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

Abstract Determination of trace cadmium in water solution by on-line electrochemical preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry was developed. The working electrode of enriched micro-column was made by graphite particulate. The influential factors were studied, including the kinds and concentrations of supporting electrolyte solution, the voltage on micro-cell during electrochemical deposition and stripping, the pH and flow rate of the preconcentration solution and the supporting electrolyte solution through the micro-cell. Under the selected conditions, the sensitivity can be improved considerably, and the detection limit was declined by 1 ~ 2 order of magnitude, the multiple of the preconcentration can reach 754 times.

Keywords Graphite particulate, cadmium, electrochemical preconcentration, flame atomic absorption spectrometry, combination