

流动注射在线吸附预富集原子光谱联用技术在痕量(形态) 分析中的应用

严秀平*

(南开大学化学学院分析科学研究中心 中心实验室 天津 300071)

摘要 深入系统地讨论了以编结反应器(KR)为吸附介质的流动注射(FI)在线预富集分离与原子光(质)谱联用技术及其在环境和生物样品中(超)痕量元素(形态)分析中的应用.与常用的 FI 在线 C_{18} 微柱预富集体系相比, KR 体系不需要填料作吸附剂、反压低、可用较大样品流速以补偿其富集效率低的缺点,并且使用寿命几乎无限长. KR 吸附体系具有经济、简便和易操作等优点,是替代常用的 FI 在线 C_{18} 微柱预富集的比较理想的体系.

关键词 流动注射在线预富集分离, 编结反应器, 原子光(质)谱, 痕量分析, 形态分析

Flow Injection On-line Sorption Preconcentration and Separation Coupled with Atomic (Mass) Spectrometry for Trace Element (Speciation) Analysis

YAN Xiu - Ping*

(Central Laboratory, Research Center for Analytical Sciences, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

Abstracts Flow injection (FI) on-line sorption separation and preconcentration coupled with atomic (mass) spectrometry using knotted reactors (KRs) for trace element (speciation) analysis is discussed. Compared with FI on-line C_{18} column preconcentration systems, the KR sorption system permits use of higher sample loading rates to achieve higher concentration efficiencies due to low hydrodynamic impedance in the KR. Moreover, the KR allows the analysis to be conducted at low cost, owing to the long lifetime of the KR and its ease of construction with no need for packing materials, offering a good alternative to conventional C_{18} column preconcentration systems.

Keywords flow injection on-line sorption preconcentration and separation, knotted reactors, atomic (mass) spectrometry, trace analysis, speciation analysis

对于复杂样品中超痕量元素的测定常需预富集分离步骤,以便降低检测限、提高选择性及灵敏度.常用的手工和间歇式预富集分离操作不仅费时,

耗样量大,且样品易受沾污和损失.流动注射(FI)在线预富集分离技术不仅能够克服手工和间歇式预富集分离操作的这些缺点,而且为一些元素的价态分

* E-mail: xpyan@nankai.edu.cn

收稿日期: 2001-01-19, 定稿日期: 2001-04-12. 国家杰出青年科学基金(20025516), 教育部优秀青年教师资助计划及教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

(Received January 19, 2001. Accepted April 12, 2001)

析提供了可能性^[1-3]. 现已证明, FI 在线预富集分离与原子光谱技术的联用是实现复杂样品中超痕量元素全自动测定的行之有效的方法^[1-5]. 通常用于原子光谱分析的 FI 在线预富集分离技术主要包括固相萃取、共沉淀和液-液萃取^[1].

编结反应器(KR)通常是由疏水性材料如 PTFE 等微管编结而成. 将 KR 应用于 FI 在线预富集最早是为了实现在线共沉淀分离与原子吸收光谱(AAS)的联用. 方肇伦等^[6,7]利用 KR 中流向变化所产生的离心力和 PTFE 管壁对有机沉淀物的吸附力, 成功地将 KR 应用于共沉淀富集中的在线沉淀收集.

本文讨论以 KR 为吸附介质的 FI 在线预富集与 AAS、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)联用技术及其在环境和生物样品中(超)痕量元素(形态)分析中的应用. 分析物通过与配位剂形成可溶性的中性配合物, 并吸附在 KR 内壁上得以富集和分离. 与 FI 在线微柱预富集分离体系相比, KR 体系不需要填料作吸附剂、反压低、可用较大样品流速以补偿其富集效率低的缺点, 并且使用寿命几乎无限长. 此技术具有经济、简便和易操作等优点, 是替代常用 C₁₈ 微柱预富集的比较理想的技术.

1 FI 在线 KR 吸附预富集分离与 FAAS 联用技术

在 FI 在线 KR 吸附预富集分离 FAAS 联用技术中, 操作程序基本上分为两步: 第一步为分析物与配位剂在线形成中性配合物, 并吸附在 KR 内壁; 第二步为被吸附在 KR 内壁上的分析物的洗脱及 FAAS 在线检测. 1994 年方肇伦等^[8]首先提出了以 KR 为吸附介质的 FI 预富集分离与 FAAS 在线联用技术, 并将其应用于人发和大米中痕量 Cd 的测定^[8]以及水样和大米中 Cu 的测定^[9]. 最近, Gáspár^[10,11]等提出了以 PEEK 为材料的样品环(Sampling loop)为吸附介质的 FI 预富集分离与 FAAS 在线联用技术, 并将其应用于井水、饮用水和香烟灰中 Cr^{VI} 的测定.

在 FI 吸附预富集分离与 FAAS 在线联用体系中, 所用的配位剂有二乙基二硫代氨基甲酸钠(NaDDC)^[8,9]和吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)^[10,11]. 由于异丁基甲酮(IBMK)不仅具有较强的洗脱被吸附的分析物的能力, 并且对 FAAS 检测有增感效应, 因此在 FI 吸附预富集分离与 FAAS 在线联用中无一例外地被选作洗脱剂^[8-11].

表 1 FI 在线 KR 吸附预富集分离与 FAAS 联用体系的分析特性及应用

Table 1 Characteristic data for FI on-line KR sorption preconcentration systems for FAAS

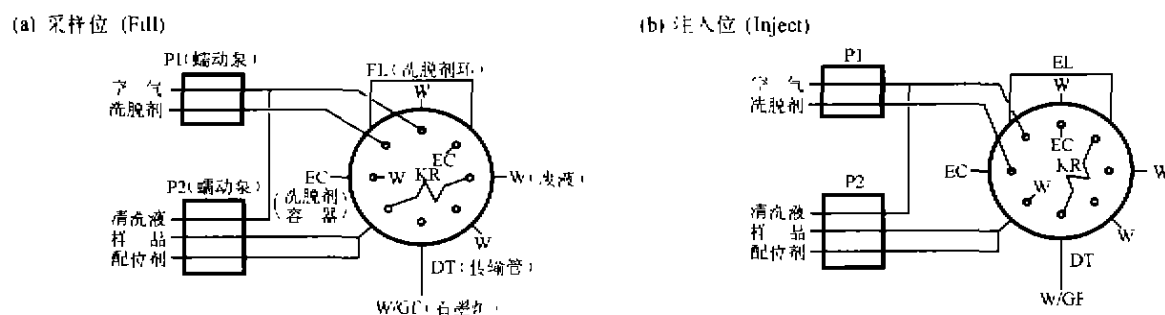
被测元素	样品基体	反应试剂	清洗液	洗脱剂	工作范围($\mu\text{g/L}$)	耗样量(mL)
Cd	头发、大米	NaDDC	无	IBMK	4-20	4.2
Cu	自来水、海水、米粉	NaDDC	无	IBMK	0-30	8.3
Cr ^{VI}	井水、饮用水、香烟灰	APDC	二次水	IBMK	—	5
Cr ^{VI}	井水、饮用水、尿、香烟灰	APDC	二次水	IBMK	—	5
被测元素	富集倍数	采样频率(h^{-1})	吸附效率(%)	RSD(%)	检测限($3s, \mu\text{g/L}$ in digest)	文献
Cd	30	55	80	1.2(20 $\mu\text{g/L}$)	0.1	8
Cu	91	46	—	1.7(20 $\mu\text{g/L}$)	0.2	9
Cr ^{VI}	65	30	88	2.1(50 $\mu\text{g/L}$)	2	10
Cr ^{VI}	—	—	—	2.8(25 $\mu\text{g/L}$)	—	11

初步研究表明: 分析物与配位剂所形成的中性配合物是通过分子吸附而被富集于以 PTFE 微管编结而成的 KR 内壁上^[8]. 有关 FI 在线吸附预富集分离与 FAAS 联用技术的分析特征数据及实际应用见表 1.

2 FI 在线 KR 吸附预富集分离与 ETAAS 联用技术

将 FI 预富集分离与 ETAAS 在线联用是解决复

杂样品中超痕量元素测定的很有前途的方法^[1-4]. 然而, 石墨管对样品容量的限制性($< 50 \mu\text{L}$)和石墨炉的“非流通性”(non-flow-through nature)是将 FI 预富集分离与 ETAAS 在线联用的主要障碍所在. 设计合理的 FI 接口及操作程序, 使分析物在富集、洗脱和传递过程中的分散度(dispersion)以及所需洗脱剂的体积降低到最低限度, 是成功实现上述在线联用的关键之一^[3,12]. 与微柱体系相比, 由于 KR 具有较大的内体积, 致使分析物在洗脱和传输过程中分散度较大, 因此将 KR 吸附预富集分离与 ETAAS 在

图1 FI在线KR吸附预富集ETAAS联用典型流路示意图^[14]Fig.1 FI manifold of on-line KR sorption preconcentration ETAAS^[14]

线联用的难度也较微柱体系大.为了成功地实现FI在线吸附预富集分离与ETAAS的联用,我们提出了一套新的FI流路及操作程序^[13-18].

图1为FI在线KR吸附预富集分离与ETAAS联用技术的代表性流路.在FI吸附预富集分离与ETAAS联用技术中,操作程序基本上分为七步:第一步为分析物与配位剂在线形成中性配合物并吸附在KR内壁(图1a);第二步是清洗KR及管路中残留的样品溶液以避免残留基体引入石墨炉而引起干扰(图1b);第三步是引入空气流以除去残留在KR及管路中的清洗液(图1b);第四步将洗脱剂引入一具有固定体积的环管(EL)中(图1a);第五步将洗脱液传输管(DT)的顶端插入石墨管的进样孔中并使其尽量接近对面石墨管内壁(图1b);第六步引入空气流推动EL中的洗脱剂,以便洗脱被吸附在KR内壁上的分析物,进而将洗脱液送入ETAAS检测(图1b);第七步为洗脱液传输管的顶端退出石墨管的进样孔,然后ETAAS加热程序开始启动.

上述设计中采用在进样阀中引入一环管以固定洗脱剂的体积,在分析物被洗脱前用空气流排除管路中的残留清洗液,用空气推动洗脱剂(液)以完全洗脱被富集的分析物并将其输送到石墨炉中,以及将分析物的洗脱与洗脱液的输送过程组合在同一步骤中等措施,最大限度地降低了分析物在洗脱和输送过程中的分散度,从而成功地实现了用少于50 μL 的洗脱剂完全洗脱被富集的分析物.因此,在洗脱和输送过程中不仅不需精确控时,而且可用较快的速度将全部洗脱液定量地导入石墨炉中而不需预热石墨炉^[14].

在FI吸附预富集分离与ETAAS联用体系中,所用的配位剂有NaDDC^[13],APDC^[14,16,17,20-23],二乙基二硫代磷酸铵(DDPA)^[15,18,19],8-羟基喹啉(8-

HQ)^[20]和1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡啶酮(PMBP)^[24,25].其中DDPA^[15,18,19]的选择性较好,具有较强的抗干扰能力^[15,18,19].

在大部分FI吸附预富集分离ETAAS联用体系中,分析物的富集分离是通过样品和配位剂的在线混合而形成的中性配合物吸附在KR内壁来实现的^[13-22].然而,预先将配位剂PMBP涂在KR内壁上,然后使样品通过与预涂在KR内壁上的PMBP形成配合物的方法具有以下优点^[24,25]:(1)避免了配位剂本身与其所形成的分析物的配合物在KR内壁上的竞争吸附;(2)有利于分析物的富集和提高灵敏度;(3)将配位剂的吸附和分析物的中性配合物在KR内壁上的吸附过程分开,有利于条件优化;(4)避免了由于配合物在进样阀前部分管路内壁上的吸附而引起的分析物的损失;(5)避免了预充(pre-fill)试样步骤.

由于ETAAS的抗干扰能力较弱,若将KR及管路中残留的基体引入石墨炉,则会引起基体干扰.所以,在洗脱前清除KR及管路中残留的样品溶液,以避免残留基体引入石墨炉中.常用的清洗液有蒸馏水和稀酸溶液.由于一些配合物的不稳定性以及KR的弱吸附力,一些被测元素(如Sb, Pb和Bi)即使以蒸馏水为清洗液,在KR清洗过程中也会严重损失^[14,15,18].若不能有效地解决此问题,则难以应用简单的水溶液标准校正法进行定量分析^[14].我们提出的在清洗液中加入一定量的配位剂的方法有效地阻止了被测元素在清洗过程中的损失^[14,15,18].这可能是因为加入的配位剂有效地抑制了被测元素配合物的解离之故^[14].此方法被认为是扫除了将FI吸附预富集ETAAS体系应用于实际样品常规分析中最严重的障碍^[4].

选择适当的洗脱剂也是成功实现FI吸附预富

集分离与 ETAAS 联用的关键之一. 洗脱剂首先应该是对被富集的分析物具有很强的洗脱能力, 以便用 $< 50 \mu\text{L}$ 的洗脱剂能完全洗脱分析物. 其次, 所选择的洗脱剂应尽可能有利于分析物在石墨炉内的干燥、灰化和原子化. 鉴于上述原因, 乙醇是 FI 吸附预富集分离与 ETAAS 联用技术应用研究中应用得最多的洗脱剂^[13-17, 19-22]. 甲醇因毒性较大, 较少被用于 KR 吸附预富集与 ETAAS 联用技术研究中^[24]. 采用图 1 所示的 FI 在线吸附预富集分离 ETAAS 联用

体系的流路及操作程序, 对于大多数被测元素用 $< 50 \mu\text{L}$ 的乙醇足以使被吸附的分析物从 KR 内壁上定量地洗脱. 然而, 对于 Bi 即使用 $80 \mu\text{L}$ 乙醇也难以一次性从 KR 内壁上完全洗脱被吸附的 Bi-DDP 配合物^[18]. 尽管在乙醇中加入一定比例的 $\varphi(\text{HCl}) = 0.30$ 后能改善其洗脱能力, 但定量洗脱被吸附的 Bi-DDP 配合物还须以 $50 \mu\text{L}$ $\varphi(\text{HCl}) = 0.30$ 溶液为洗脱剂来实现^[18].

表 2 FI 在线 KR 吸附预富集分离与 ETAAS 联用体系的分析特性及应用

Table 2 Characteristic data for FI on-line KR sorption preconcentration systems for ETAAS

被测元素	样品基体	试剂	清洗液	洗脱剂	工作浓度范围(μg/L)		
Pb	海水、河水、自来水、去离子水	NaDDC	无	乙醇	0.01~0.05		
Pb	海水、河水、自来水、去离子水	NaDDC	无	乙醇	0.1~2.0		
Sb ^{III}	海水、去离子水	APDC	$\varphi(\text{HNO}_3)=0.0002+w(\text{APDC})=0.0002$	乙醇	0.1~2.0		
Pb	海水、河水、土壤、底泥、鱼肉	DDPA	$w(\text{柠檬酸})=0.004+w(\text{DDPA})=0.002(\text{pH}2)$	乙醇	0.01~1		
Co	海水、河水、自来水、矿泉水	APDC	$\varphi(\text{HNO}_3)=0.0002$	乙醇	0.01~1		
Co	天然水	PMBP	$w(\text{PMBP})=0.001$	甲醇	0.01~0.3		
Tl	底泥	APDC	$\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.001$	乙醇	0.05~1.5		
Bi	底泥、鱼肉	DDPA	$\varphi(\text{HNO}_3)=0.0002+w(\text{APDC})=0.0002$	$\varphi(\text{HCl})=0.30$	0.01~0.4		
Cd	血液、鱼肉	DDPA	$\varphi(\text{HNO}_3)=0.001+w(\text{DDPA})=0.006$	乙醇	0.01~0.05		
Pb	血液、鱼肉	DDPA	$\varphi(\text{HNO}_3)=0.001+w(\text{DDPA})=0.006$	乙醇	0.05~0.5		
Cu	海水、血液、鱼肉	APDC	$\varphi(\text{HNO}_3)=0.0005$	乙醇	0.05~0.5		
Cu	海水、血液、鱼肉	HQ	$w(\text{HQ})=0.0001$	乙醇	0.1~1		
Mn	海水、血液、鱼肉	HQ	$w(\text{HQ})=0.0005$	乙醇	0.1~1		
Ni	海水、血液、鱼肉	APDC	$\varphi(\text{HNO}_3)=0.0005$	乙醇	0.05~0.5		
Ni	海水、血液、鱼肉	HQ	$w(\text{HQ})=0.0001$	乙醇	0.1~1		
Cr ^{VI}	海水、饮用水	APDC	$\varphi(\text{HNO}_3)=0.0002$	乙醇	0.005~0.8		
Pt	血液	APDC	$0.07\text{ mol/L HNO}_3+w(\text{APDC})=0.0002$	甲醇	0.1~1.0		
Cu	血液、鱼肉、蛋白	PMBP	PMBP 溶液	甲醇	0.02~0.4		
Mn	血液、鱼肉、蛋白	PMBP	PMBP 溶液	甲醇	0.01~0.2		
被测元素	耗样量(mL)	富集倍数	采样频率(h ⁻¹)	吸附效率(%)	RSD(%)	检测限(3s,ng/L in digest)	文献
Pb	6.8	142	18	58	4.9(10 ng/L)	2.2	13
Pb	1.5	21	30	42	2.9(0.5 μg/L)	16	13
Sb ^{III}	3.3	30	42	42	2.9(1 μg/L)	21	14
Pb	6.3	125	31	81	2.1(0.5 μg/L)	4.8	15
Co	6.3	47	31	40	3(0.2 μg/L)	2.8	16
Co	2.4	28	9.5	50	2.1(0.2 μg/L)	8.1	25
Tl	4.4	27	26	51	2.9(0.4 μg/L)	15	17
Bi	6	74	28	69	3.4(0.1 μg/L)	3	18
Cd	2.7	26	34	64	2.1(0.02 μg/L)	0.2	19
Pb	6	99	27	69	2.7(0.2 μg/L)	1.6	19
Cu	3.3	44	26	53	1.5(0.2 μg/L)	6	20
Cu	2.9	7	26	13	2.8(0.4 μg/L)	32	20
Mn	2.9	8	26	15	2.9(0.4 μg/L)	29	20
Ni	3.3	21	26	44	2.5(0.2 μg/L)	7.6	20
Ni	2.9	9	26	15	2.6(0.4 μg/L)	5.6	20
Cr ^{VI}	9.8	19	9.8	—	0.57(0.2 μg/L)	4.2	21
Pt	14.7	112	21	42	2.5(0.4 μg/L)	10	23
Cu	5.9	34	22	60	2.4(2.1 μg/L)	5.7	24
Mn	6.3	21	22	47	1.9(0.1 μg/L)	5	24

FI 在线 KR 吸附预富集分离 ETAAS 联用技术已成功应用于生物和环境样品中痕量无机砷^[14]和铬^[21]的化学形态及 Pb^[13,15,19], Co^[16,25], Cd^[19], Cu^[20], Mn^[20,24], Ni^[20], Pt^[23], Ti^[17]和 Bi^[18]的分析.有关 FI 在线 KR 吸附预富集分离 ETAAS 联用技术的分析特征数据及实际应用见表 2.

3 FI 在线 KR 预富集与 ICP-AES 及 ICP-MS 联用

尽管 FI 在线 KR 吸附预富集分离 AAS 联用技术及其应用得到了比较深入系统的研究,但其与 ICP-AES 及 ICP-MS 的联用技术研究却并不多. FI 在线 KR 吸附预富集分离 ICP-AES 及 ICP-MS 联用体系在基本原理、管路设计及操作过程等诸方面都与 FI 在线 KR 吸附预富集分离 FAAS 联用体系相似.不同之处在于洗脱剂的选择.如前所述,在 FI 在线 KR 吸附预富集分离 FAAS 联用体系中,有机溶剂 IBMK 是首选的洗脱剂.因为 IBMK 不仅具有较强的洗脱被吸附分析物的能力,而且能产生额外的有机溶剂增感效应.然而,在 FI 在线 KR 吸附预富集分离 ICP-AES 及 ICP-MS 联用体系中,有机溶剂的引入会引起 ICP 系统的扰动和等离子体的猝灭,从而不利于 ICP 系统的稳定.因此,在 FI 在线预富集分离 ICP-AES 及 ICP-MS 联用体系中,选择洗脱剂时要尽量避免使用有机溶剂.实验证明,具有较强洗脱能力的稀酸溶液是 FI 在线预富集分离 ICP-AES 及 ICP-MS 联用体系比较合适的洗脱剂^[26~30].

此外,对 ICP-MS 检测来说,还要考虑选择具有低背景干扰的洗脱剂.这样,在保证足够有效洗脱被富集分析物的前提下,稀 HNO₃ 溶液是 FI 在线 KR 吸附预富集分离 ICP-MS 联用体系中首选的洗脱剂^[28~30].与 ETAAS 相似,若将 KR 及管路中残留的基体引入 ICP-MS 系统中,则可能引起基体干扰.所以,对于 FI 在线预富集分离与 ICP-MS 联用体系还需在洗脱前清除 KR 及管路中残留的样品溶液,以避免残留基体引入 ICP-MS 系统中产生干扰.

Salonia 等^[26]研究了 FI 在线 KR 预富集与 ICP-AES 的联用,并将其应用于天然水中 Pb 测定. Wuilloud 等^[27]考察了以 2-(5-溴代-2-吡啶)-5-二乙替胺基苯酚(5-Br-PADAP)为配位剂的 FI 在线 KR 预富集与 ICP-AES 联用技术,并将其应用于饮用水中 V 的测定.

我们研究了 FI 在线 KR 吸附预富集分离与 ICP

-MS 联用技术,并将其应用于水样中无机砷^[28,29]和铁^[30]的形态分析.对许多元素来说,ICP-MS 是一种很灵敏的分析技术.但由于灵敏度的限制及 ⁴⁰Ar ³⁵Cl 对单一同位素 ⁷⁵As 的干扰,因而用常规四极杆 ICP-MS 直接测定高含量氯基体样品中的超痕量砷尚有较大的困难.此外,含高盐量的水溶液样品易使 ICP-MS 系统的采样锥堵塞,故也难以直接用 ICP-MS 技术分析.将 FI 在线 KR 吸附预富集分离与 ICP-MS 技术联用,不仅可以克服常规 ICP-MS 技术的上述缺陷,而且还为某些元素的价态分析提供了可能性.

As^V 存在时 As^{III} 的选择性测定可通过控制样品溶液的酸度以达到 As^{III} 与 APDC 选择性配合而被富集于 KR 中来实现的^[28].通过研究样品溶液中的 HNO₃ 浓度对 As^{III} 和 As^V 富集效率的影响表明:当样品溶液中的 HNO₃ 浓度为 0.01~0.7 mol/L 时,As^{III} 与 APDC 选择性地形成中性 As^{III}-APDC 配合物并富集于 KR 中,而在相同酸度范围内 As^V 则不被富集.

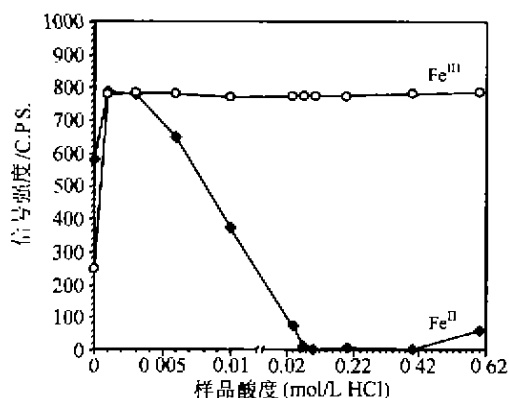


图2 样品酸度对 Fe^{II} 和 Fe^{III} 分离富集的影响^[30]

fig.2 Effect of sample acidity on the separation and pre-concentration of Fe^{II} and Fe^{III} ^[30]

相似地,Fe^{II} 和 Fe^{III} 的选择性测定可通过控制样品溶液中 HCl 浓度来实现^[30].如图 2 所示,在样品酸度为 0.07~0.4 mol/L HCl 时,Fe^{III} 与 APDC 选择性地形成中性配合物并富集于 KR 中,但 Fe^{II} 不能.但在样品酸度为 0.001~0.004 mol/L HCl 时,Fe^{III} 和 Fe^{II} 均被富集而无需将 Fe^{II} 预氧化为 Fe^{III}.FI 在线 KR 吸附预富集分离 ICP-MS 联用技术已成功应用于地下水无机砷^[28]和铁^[30]的形态分析,以及地下水中砷的环境地球化学研究^[31].有关 FI 在线 KR 吸附预富集分离与 ICP-AES 及 ICP-MS 联用技术的分析特征数据及实际应用见表 3.

将 KR 作为痕量无机沉淀的无过滤收集器是 KR 在 FI 在线预富集分离与 ICP-MS 联用技术中的又

一重要应用. 我们研究了超痕量无机沉淀无过滤体系, 并提出了 FI 在线沉淀-溶解预富集分离与 ICP-MS 联用技术全自动同时测定水和岩石样品中 14 个超痕量稀土元素的分析方法, 为进一步研究稀土元素的环境地球化学和环境水化学提供了简便、快速、经济和可靠的分析技术^[31]. 样品水溶液与 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ 缓冲溶液在线混合, 在一定 pH 条件下(混合液 pH 8.3~9.0)样品中超痕量稀土元素选择性地在线形成难溶氢氧化物而被富集在 KR 中. 用蒸馏水清除 KR 及管路中残留的样品溶液后, 引入 1 mol/L

HNO_3 使被收集在 KR 的难溶稀土氢氧化物在线溶解并导入 ICP-MS 检测. 稀土元素在被有效富集的同时与钡和其他碱金属和碱土金属元素定量地分离, 因此法不仅克服了常规四极杆 ICP-MS 技术中钡对镧和铈的严重干扰, 而且可用于高盐量样品中含 10^{-12} 级稀土元素的测定. 每次测定只需 10 mL 样品和 5 min 时间, 富集倍数达 55~75. 此法已成功地应用于地下水中 14 个超痕量稀土元素的测定^[29]及稀土元素的环境地球化学研究^[32].

表 3 FI 在线 KR 吸附预富集分离与 ICP-AES 及 ICP-MS 联用体系的分析特性及应用

Table 3 Characteristic data for FI on-line KR sorption preconcentration systems for ICP-AES and ICP-MS

被测元素	样品基体	反应试剂	清洗液	洗脱剂	浓度范围($\mu\text{g/L}$)	耗样量(mL)
Pb	自来水	NaDDC	NaDDC 溶液	4 mol/L HCl	0 ~ 100	10
V ^V	饮用水	5 - Br - PADAP	无	$\varphi(\text{HNO}_3) = 0.30$	0 ~ 100	10
As ^{III}	河水、地下水	APDC	$\varphi(\text{HNO}_3) = 0.0002$	1 mol/L HNO ₃	—	5
As ^{III}	地下水	APDC	$\varphi(\text{HNO}_3) = 0.0002$	1 mol/L HNO ₃	—	—
Fe ^{III} , Fe ^{II}	河水、地下水、自来水	APDC	0.003 mol/L HNO ₃	1 mol/L HNO ₃	0.2 ~ 120	2.5
稀土 REEs	岩石、地下水	NH ₃ - HNO ₃ 缓冲溶液	去离子水	1 mol/L HNO ₃	—	10
REEs	地下水	NH ₃ - HNO ₃ 缓冲溶液	去离子水	1 mol/L HNO ₃	—	—

被测元素	富集倍数	采样频率(h^{-1})	吸附效率(%)	RSD/%	检测限(3s, ng/L in digest)	检测器	文献
Pb	9.5	20	65	2.7(20 $\mu\text{g/L}$)	200	ICP - AES	26
V ^V	12	22	—	2.6	500	ICP - AES	27
As ^{III}	22	18	93	2.8(1 $\mu\text{g/L}$)	21	ICP - MS	28
As ^{III}	—	—	—	—	—	ICP - MS	29
Fe ^{III} , Fe ^{II}	12	21	80	2.9(10 $\mu\text{g/L}$)	80	ICP - MS	30
稀土 REEs	55 ~ 75	12	—	1.8 ~ 4.2(0.1 $\mu\text{g/L}$)	0.06 ~ 0.27	ICP - MS	31
REEs	—	—	—	—	—	ICP - MS	32

References

- Fang, Z. - L. In *Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley, Chichester, U. K., 1995.
- Welz, B. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1998, 53, 169.
- Yan, X. - P.; Sperling, M.; Welz, B. *Anal. Chem.*, 1999, 71, 4353.
- Fang, Z. - L. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1998, 53, 1371.
- Tyson, J. F. *Spectrochim. Acta Rev.*, 1991, 14, 169.
- Fang, Z. - L.; Sperling, M.; Welz, B. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1991, 6, 301.
- Fang, Z. - L.; Dong, L. - P. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1992, 7, 439.
- Fang, Z. - L.; Xu, S. - K.; Dong, L. - P.; Li, W. - Q. *Talanta*, 1994, 41, 2165.
- Chen, H. - W.; Xu, S. - K.; Fang, Z. - L. *Anal. Chim. Acta*, 1994, 298, 167.
- Gáspár, A.; Posta, J. *Anal. Chim. Acta*, 1997, 354, 151.
- Gáspár, A.; Sógor, C.; Posta, J. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, 363, 480.
- Sperling, M.; Yan, X. - P.; Welz, B. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1996, 51, 1875.
- Sperling, M.; Yan, X. - P.; Welz, B. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1996, 51, 1891.
- Yan, X. - P.; van Mol, W.; Adams, F. *Analyst*, 1996, 121, 1061.
- Yan, X. - P.; Adams, F. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1997, 12, 459.
- Yan, X. - P.; van Mol, W.; Adams, F. *Lab. Rob. Autom.*, 1997, 9, 191.
- Ivanova, E.; Yan, X. - P.; van Mol, W.; Adams, F. *Analyst*, 1997, 122, 667.
- Ivanova, E.; Yan, X. - P.; Adams, F. *Anal. Chim. Acta*, 1997, 354, 7.
- Ivanova, E.; van Mol, W.; Adams, F. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1998, 53, 1041.
- Ivanova, E.; Benkhedda, K.; Adams, F. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1998, 13, 527.
- Nielsen, S.; Hansen, E. H. *Anal. Chim. Acta*, 1998, 366, 163.
- Velasco-Arjona, A.; Luque de Castro, M. D.; Ivanova, E.;

- Adams, F. *Lab. Rob. Autom.*, **1998**, *10*, 293
- 23 Ivanova, E.; Adams, F. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1998**, *361*, 445.
- 24 Benkhedda, K.; Ivanova, E.; Adams, F. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **1999**, *14*, 957.
- 25 Benkhedda, K.; Infante, H. G.; Ivanova, E.; Adams, F. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2000**, *15*, 429.
- 26 Salonia, J. A.; Wuilloud, R. G.; G3squez, J. A.; Olsina, R. A.; Martinez, L. D. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **1999**, *14*, 1239.
- 27 Wuilloud, R. G.; Salonia, J. A.; Olsina, R. A.; Martinez, L. D. *Spectrochim. Acta, Part B*, **2000**, *55*, 671
- 28 Yan, X. - P.; Kerrich, R.; Hendry, M. J. *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 4736.
- 29 Yan, X. - P.; Kerrich, R.; Hendry, M. J. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2000**, *64*, 2637.
- 30 Yan, X. - P.; Hendry, M. J.; Kerrich, R. *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 1879.
- 31 Yan, X. - P.; Kerrich, R.; Hendry, M. J. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **1999**, *14*, 215.
- 32 Yan, X. - P.; Kerrich, R.; Hendry, M. J. *Chem. Geol.*, **2001**, *176*, 151.

(Ed. SHEN Hong)

(ZHENG Guo - Cheng)



严秀平 1962年1月出生于浙江省临海市。1981年毕业于浙江台州师范专科学校化学系。1987年在中国科学院大连化学物理研究所获分析化学硕士学位,1993年在中国科学院生态环境研究中心获环境化学博士学位。1994年11月至2000年2月,先后在北京大学化学系、德国 Bodenseewerk Perkin - Elmer 公司应用研究部、比利时 Antwerp 大学(UIA)化学系微量化学研究中心及加拿大 Saskatchewan 大学地球科学系从事博士后研究。现为南开大学化学学院教授、博士生导师,国家杰出青年科学基金获得者。主要研究方向为现代原子光谱/质谱、流动注射及痕量元素化学形态分析。已在国内外核心期刊上发表研究论文 40 余篇。