

文章编号: 0254-5357(2014)04-0545-06

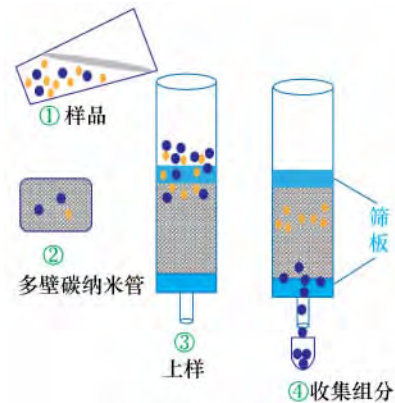
多壁碳纳米管固相萃取快速检测水样中铅镉铜铁

孙娜¹, 迟晓峰², 胡风祖², 杨月琴^{2,3*}

(1. 青海省产品质量监督检验所, 青海 西宁 810008;

2. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810008; 3. 河南科技大学, 河南 洛阳 471003)

摘要:传统的固相萃取填料应用于环境样品的重金属处理过程中,存在pH不稳定和不同极性萃取物共同萃取较为困难等方面的不足,因此寻找新型固相萃取填料显得尤为重要。本文采用多壁碳纳米管填充固相萃取柱,萃取水中金属元素铅、镉、铜和铁,采用石墨炉原子吸收光谱法测定铅和镉,电感耦合等离子体发射光谱法测定铜和铁。实验考察了多壁碳纳米管的性质、溶液pH值、洗脱溶液、样品流速以及基体效应对测定结果的影响。结果显示:溶液pH=9,1 mol/L硝酸为洗脱溶液,样品流速为2 mL/min时,外径<8 nm未修饰的多壁碳纳米管有较好的萃取效率,对溶液中铅、镉、铜和铁的最大吸附容量分别为44.91、42.31、54.68和49.07 mg/g,四种元素的吸附容量均衡;钾、钠、钙、镁离子以及苯和甲苯等基质对四种金属元素的萃取影响不大。方法回收率为95.3%~99.5%,精密度(RSD, n=7)为1.2%~3.2%。本方法采用外径<8 nm的多壁碳纳米管固相萃取,与传统萃取方法相比,富集效果好、回收率较高,而且操作简便、准确度高;与前人采用外径20~30 nm的多壁碳纳米管的性能相比,镉和铜的吸附容量更高,还可实现对铁的吸附,且铅、镉、铜和铁四种元素的吸附容量均衡,更适合用于检测水样中的金属元素。



关键词: 水样; 铅; 镉; 铜; 铁; 固相萃取; 多壁碳纳米管

中图分类号: P641; O614.433; O614.242; O614.121; O614.811

文献标识码: A

随着工农业生产水平的发展,重金属污染问题日趋严重。由于环境样品基质复杂,待测物含量低,常常无法对待测物直接测定,需对样品进行前处理,达到分离富集和基质净化的作用^[1-4]。近年来高效、快速、少溶剂的固相萃取技术逐渐成为最常用的样品预处理技术,普遍应用于环境^[5-6]、烟草^[7]、药品^[8-9]等领域的重金属分析检测中。

固相萃取中的样品处理过程与吸附剂的吸附能力、待分析物质与吸附剂孔径的结合程度息息相关。一种合适的吸附剂,控制着分析物的回收率以及决定着萃取效率^[10]。传统固相萃取填料(如C18等)具有费用低、使用简单、技术成熟等优势,但是在环

境样品的重金属处理过程中,存在着pH不稳定和不同极性萃取物的共同萃取较困难等方面的不足^[11],因此开发新型固相萃取填料显得尤为重要。近年来,纳米材料由于具有新异的物理和化学性能而受到各领域广泛的重视。日本科学家Lijima通过高分辨透射电子显微镜研究电弧设备中产生的球状碳分子时发现了碳纳米管(CNTs),碳纳米管可分为单壁碳纳米管(SWNTs)和多壁碳纳米管(MWNTs)^[12]。多壁碳纳米管为石墨六角网平面(石墨烯片)卷成无缝筒状时层层套叠而成的多个管状层的碳纳米管^[13],它与传统普通材料相比,具有比表面积大、纳米孔隙结构丰富、热稳定性和化学

收稿日期: 2013-10-31; 修回日期: 2013-11-29; 接受日期: 2014-04-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(41203018); 青海省科技基础平台建设项目(2012-T-Y19)

作者简介: 孙娜, 工程师, 主要从事环境分析测试工作。E-mail: xfyc@163.com。

通讯作者: 杨月琴, 副研究员, 主要从事环境科学研究。E-mail: xfchi@nwipb.ac.cn。

稳定性好以及表面易修饰等优点^[14-15]作为一种新型萃取材料而被应用于萃取水中多酚^[16]、芳香烃^[17]等有机污染物和重金属^[18-20]等。多壁碳纳米管对实际样品中金属离子的吸附机理较为复杂,主要以静电吸引力以及金属离子和碳纳米管表面官能团之间的螯合配位作用为主。当溶液的pH值比碳纳米管的等电点高时,碳纳米管就对金属离子表现出极为优越的吸附能力,如对单一体系中 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 等重金属离子表现出极高的吸附容量,吸附能力要显著高于高岭石、粒状活性炭和强化活性炭等^[21],因此以多壁碳纳米管萃取水中重金属有良好的开发前景^[22]。

采用外径20~30 nm的多壁碳纳米管固相萃取水中的铜、镉、铅已有报道^[18-19],但对Cd和Cu的吸附能力不大,所能检测的重金属元素有限。本文以外径<8 nm的多壁碳纳米管为材料,填充固相萃取柱,萃取水中金属元素铅、镉、铜、铁;采用石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)测定铅和镉的含量,电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定铜和铁的含量;同时考察了多壁碳纳米管的性质、溶液pH值、洗脱溶液、样品流速以及基体效应对测定结果的影响,拟为拓展纳米碳材料在环境样品检测中的应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器

Agilent 725 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES 美国 Agilent 公司)。仪器优化的工作条件为:射频功率1200 W,等离子气流量13.5 L/min,辅助气流量13.5 L/min,雾化气流量0.5 L/min,观测高度10.0 mm。ICP-AES用于测定铜和铁的含量,铜检测波长为324.7 nm,铁检测波长为259.9 nm。

Agilent 240Z 石墨炉原子吸收光谱仪(GFAAS, 美国 Agilent 公司)。GFAAS用于测定铅和镉的含量,铅的检测波长为283.3 nm,镉的检测波长为228.8 nm。

AG135 电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司), UPT-II 型超纯水机(成都超纯科技有限公司), pH-3 pH计(上海精密仪器公司)。

1.2 标准溶液与主要试剂

铅、镉、铜和铁的标准溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 购自中国计量科学研究院),使用时按需稀释。

磷酸、磷酸二氢钠、醋酸铵、醋酸、氯化铵、氨水:均为分析纯。

实验用水为超纯水。

1.3 实验材料

高纯多壁碳纳米管(纯度>95%):购自北京博宇高新材料技术有限公司。

固相萃取空柱管(10 mL,长8.3 cm,直径15.0 mm;滤芯厚度2.5 mm,孔径20 μm):购自美国 Phenomenex 公司。

1.4 固相萃取柱制备

准确称取300 mg多壁碳纳米管,装入固相萃取空柱管中。使用之前先用5~10 mL的1 mol/L硝酸淋洗萃取柱去除萃取柱中残留的金属离子,然后用5~10 mL纯净水淋洗萃取柱,完成柱子的清洗和活化。

2 结果与讨论

2.1 多壁碳纳米管性质的影响

多壁碳纳米管的性质和长短对金属离子的吸附效率影响很大。本实验考察不同外径和不同末端类型的多壁碳纳米管对四种金属离子的吸附作用,结果见表1。实验结果表明,多壁碳纳米管的外径越大,对金属离子的吸附能力呈现出显著的下降。而对于末端经羟基化和羧基化修饰的多壁碳纳米管对四种离子的吸附性与未修饰的多壁碳纳米管的差异不大,综上本文选取末端未修饰的外径<8 nm的多壁碳纳米管作为实验材料。

表1 多壁碳纳米管性质对金属离子吸附效率的影响

Table 1 Effect of MWCNTs property on extraction recovery

材料名称	外径 (nm)	金属元素回收率(%)			
		Pb	Cd	Cu	Fe
多壁碳纳米管	<8	94.9	95.3	96.2	97.0
多壁碳纳米管	8~15	91.2	94.2	94.3	95.7
多壁碳纳米管	10~20	90.9	91.1	93.7	94.3
多壁碳纳米管	20~30	88.1	90.3	93.3	94.7
多壁碳纳米管	30~50	87.9	85.3	90.0	91.4
多壁碳纳米管	>50	85.7	83.0	84.7	87.9
羟基化多壁碳纳米管	<8	87.1	93.7	94.0	97.2
羧基化多壁碳纳米管	<8	94.6	94.4	93.6	98.0

2.2 pH值的影响

溶液的酸度是影响吸附剂吸附性能最为重要的因素之一。本实验通过采用不同的缓冲液配制pH=2.0~12.0的一系列溶液,考察不同pH条件下,各金属离子在多壁碳纳米管上的萃取情况。结果见图1。从图1可以看出,在pH升高过程中,四种金属离子的回收率呈上升趋势;pH=9.0时回收率达

到最大值;继续增大 pH 值回收率又呈下降趋势。因此本实验选定在 pH = 9.0 条件下对铅、镉、铜、铁离子进行萃取。

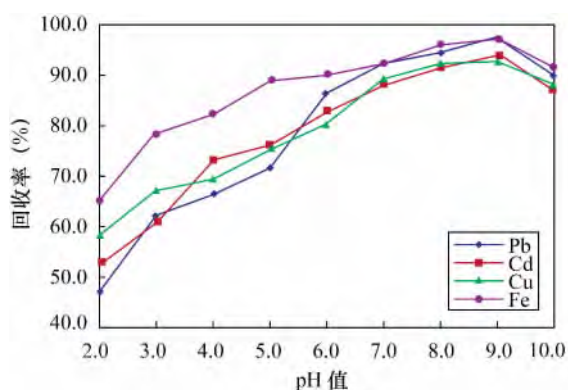


图1 pH对金属离子萃取回收率的影响

Fig. 1 Effect of pH on extraction recovery

2.3 洗脱溶液的影响

本实验考察了不同浓度硝酸的洗脱效率的影响,结果见图2。实验结果显示,当硝酸的浓度从 0.5 mol/L 增加至 1.0 mol/L 时回收率呈增加趋势;当浓度继续增加到 2.0 mol/L 时回收率则基本不变。鉴于此本实验确定硝酸浓度为 1.0 mol/L 较为适宜。

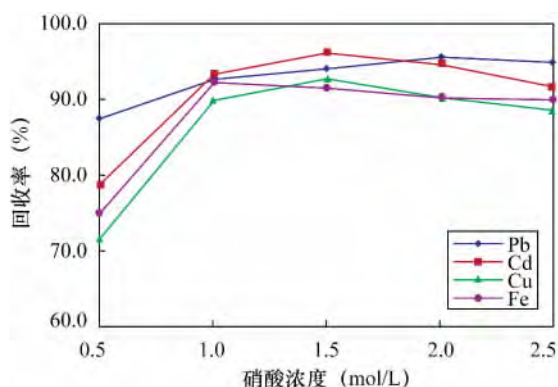


图2 硝酸浓度对金属离子萃取回收率的影响

Fig. 2 Effect of HNO₃ concentration on extraction recovery

2.4 样品流速的影响

在固相萃取程序中,样品流速不仅会影响待测物的回收率,同时也决定着所需要的分析时间。为了研究流速对四种金属离子萃取回收率的影响,在选定的实验条件下,用蠕动泵控制流速在 0.5 ~ 4.0 mL/min 之间,测定四种离子的回收率,结果见图3。实验结果表明,当流速高于 2.0 mL/min 时,四种离

子的回收率会有不同程度的下降。这是由于当溶液的流速比较大时,被分析物和吸附剂表面之间没有足够的时间接触而完成吸附平衡,导致四种离子的回收率降低。结合以上考察,该工作中 2.0 mL/min 的样品流速被选择为最佳流速。

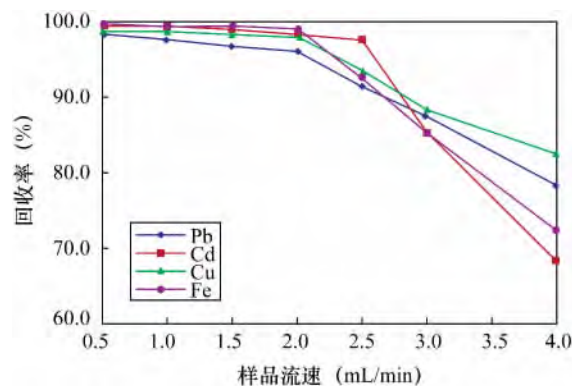


图3 样品流速对金属离子萃取回收率的影响

Fig. 3 Effect of sample flow rate on extraction recovery

2.5 吸附容量

吸附容量是一个十分重要的参数,它决定着定量富集金属离子所需要的吸附剂的量。参考 Maqueira 等^[23]报道的方法计算多壁碳纳米管溶液中四种离子的吸附容量。吸附容量 (Q_e , mg/g) 的计算公式如下:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

式中, C_0 为溶液的初始浓度 (mg/mL), C_e 为吸附达到平衡时溶液的浓度 (mg/mL); m 是吸附剂的质量 (g); V 是溶液的体积 (mL)。将初始浓度 (C_0) 对应的吸附的四种离子的吸附容量作图,如图4所示,吸附容量随着溶液初始浓度的增加而增加,并达到一个恒定值和最高值。

为了计算潜在的最大吸附容量,用 Langmuir 吸附等温式对实验测得的数据进行归一化处理,计算过程如下公式所示:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q} + \frac{1}{Q_b}$$

通过直线的斜率计算,得到多壁碳纳米管对溶液中 Pb、Cd、Cu 和 Fe 的最大吸附容量分别是 64.91、42.31、54.68、49.07 mg/g,四种元素的吸附容量均衡。

2.6 基体效应考察

本实验考察了加入不同的离子和有机基质对萃取效率的影响,实验结果见表2。表2数据表明,加

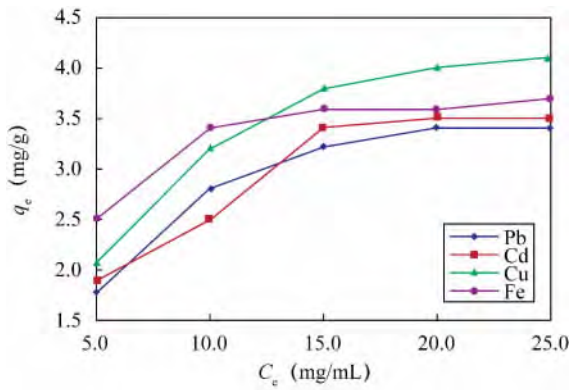


图 4 吸附容量
Fig. 4 Adsorption capacity

入的 K、Na、Ca、Mg 离子对 Pb、Cd、Cu 和 Fe 萃取的回收率基本没有影响,回收率范围在 95.4% ~ 99.8% 之间;且对于易吸附在多壁碳纳米管上的苯和甲苯对四种离子萃取的回收率影响不大,回收率范围在 95.1% ~ 98.9% 之间。因此,大量离子和有机物基质对建立的 Pb、Cd、Cu 和 Fe 多壁碳纳米管的萃取方法影响不大,该方法适应性较强。

表 2 基体效应对金属离子萃取的影响
Table 2 Effect of matrix effects on extraction recovery

组分	加入量 (mg/L)	回收率 (%)			
		Pb	Cd	Cu	Fe
K ⁺	5000	97.1	98.3	95.4	99.2
Na ⁺	10000	99.5	98.5	97.6	97.4
Ca ⁺	5000	96.9	98.7	99.1	99.8
Mg ⁺	2000	97.3	98.5	99.4	99.7
苯	1.0	95.1	96.7	98.9	97.7
甲苯	2.0	96.4	95.9	97.0	96.9

2.7 方法学验证

表 3 方法准确度和精密度
Table 3 Precision and recovery tests of the method

元素	m (μg)		回收率 (%)	RSD (%)	元素	m (μg)		回收率 (%)	RSD (%)
	加入量	测定值				加入量	测定值		
Pb	0	< LOD	-	-	Cu	0	< LOD	-	-
	5	4.83	96.6	2.4		5	4.79	95.8	2.1
	10	9.71	97.1	1.2		10	9.53	95.3	2.5
	20	19.3	96.5	1.4		20	19.21	96.1	2.1
Cd	0	< LOD	-	-	Fe	0	1.20	-	3.2
	5	4.91	98.2	2.8		5	6.02	96.4	2.1
	10	9.82	98.2	2.3		10	10.95	97.5	2.0
	20	19.5	97.5	1.9		20	21.1	99.5	2.3

注：“< LOD”为小于方法检出限,下表同。

为了检验本研究建立的方法学的准确性以及可靠性,按照标准加入的方法测定各元素的回收率,同时将同一试样重复进样 7 次测定各元素的精密度,实验结果见表 3。从表 3 可以看出,Pb、Cd、Cu 和 Fe 四种元素的回收率在 95.3% ~ 99.5% 之间,精密度 (RSD) 在 1.2% ~ 3.2% 之间。表 4 数据显示,多壁碳纳米管对 Pb、Cd 和 Cu 的吸附容量均优于与活性炭、粉煤灰、绿巨藻等传统吸附剂。本文应用的多壁碳纳米管外径 < 8 nm,与报道的外径 20 ~ 30 nm 多壁碳纳米管相比,Cd 和 Cu 的吸附容量更高,Pb 的吸附量相对略低。而对于 Fe 的吸附,文献未见相关报道,本文建立的方法对 Fe 也显示出较好的吸附性。因此选定的多壁碳纳米管作为萃取材料,其萃取效果相对更好,满足实验要求。

表 4 不同吸附剂的吸附容量比较
Table 4 Comparison of adsorption capacity of different adsorption agents

吸附剂	规格	吸附容量 (mg/g)				文献
		Pb	Cd	Cu	Fe	
活性炭	-	30.11	-	19.50	-	[24-25]
粉煤灰	-	-	8.0	8.10	-	[26]
绿巨藻	-	28.72	4.70	5.57	-	[27]
多壁碳纳米管	外径 20 ~ 30 nm	97.08	10.86	28.49	-	[18-19]
多壁碳纳米管	外径 < 8 nm	64.91	42.31	54.68	49.07	本文方法

3 实际样品应用

按照本文的萃取方法在最优的仪器测试条件下对采集的实际样品进行测定,平行测定 5 次,取其平均值。表 5 测定结果显示,建立的多壁碳纳米管固相萃取水中 Pb、Cd、Cu 和 Fe 的方法简便快速,实验

表5 实际水样分析结果

Table 5 Analytical results of the actual water samples

实际水样	金属元素含量(mg/L)			
	Cd	Cu	Fe	Pb
甘河滩	0.08	3.1	14.3	0.2
湟水河	< LOD	1.2	9.8	< LOD
大通河	< LOD	0.9	10.6	< LOD

结果良好,满足环境水样的检测要求。对青海西宁主要河流的水样进行检测发现,甘河滩水样四种元素均检出,其中Pb的含量较高;湟水河和大通河的水质明显好于甘河滩的水质。

4 结语

本文采用多壁碳纳米管作为固相萃取材料,高效吸附剂分离富集水样中的Pb、Cd、Cu和Fe。研究结果显示:多壁碳纳米管的外径越大,对铅、镉、铜、铁四种元素的吸附能力呈现出显著下降;而对于末端经羟基化和羧基化修饰的多壁碳纳米管对四种离子的吸附性与未修饰的多壁碳纳米管的差异不大。与前人采用的外径20~30 nm的多壁碳纳米管性能相比,选取末端未修饰的外径<8 nm的多壁碳纳米管作为实验材料对Pb、Cd、Cu和Fe的吸附容量更均衡,更适合对四种金属离子的吸附。

本方法与传统方法相比不仅富集效果好、回收率较高,而且操作简便、准确度高,成本低。多壁碳纳米管可作为富集纯化水中金属离子的吸附材料之一,实现对环境水样快速前处理,提高水处理的效率。今后应该加强多壁碳纳米管应用于水污染处理方面的实际研究工作。

5 参考文献

- [1] Sprynskyy M, Buszewski B, Terzyk A P. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 304(1): 21-28.
- [2] Liang P, Sang H B. Determination of trace lead in biological and water samples with dispersive liquid-liquid microextraction preconcentration [J]. *Analytical Biochemistry*, 2008, 380: 21-25.
- [3] Naseii M T, Hosseini M R, Assadi Y, Kiani A. Rapid determination of lead in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta*, 2008, 75: 56-62.
- [4] Liang P, Zhao E H, Li F. Dispersive liquid-liquid microextraction preconcentration of palladium in water

samples and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta*, 2009, 77: 1854-1857.

- [5] 台希,李海涛,李德良,胡秋芬,杨光宇,尹家元.固相萃取富集高效液相色谱法测定环境水样中的重金属元素[J]. *干旱环境监测*, 2004, 32(2): 67-70.
- [6] Wu Y W, Jiang Y Y, Wang F, Han D Y. Extraction of chromium, copper, and cadmium in environmental samples using cross-linked chitosanbound FeC nanoparticles as solid-phase extractant and determination by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2007, 28(5): 183-188.
- [7] 黄海涛,李忠,陈章玉,王保兴,施红林,杨光宇.固相萃取富集-高效液相色谱法测定烟草和烟草添加剂中的重金属元素[J]. *理化检验(化学分册)*, 2004, 40(5): 251-254.
- [8] 杨亚玲,杨国荣,胡秋芬,杨光宇,尹家元.固相萃取富集-高效液相色谱法测定4种中草药中的重金属元素[J]. *药物分析杂志*, 2004, 24(4): 441-443.
- [9] 周晓腾,侯静怡,卢恒,刘金欣,魏英勤,孟繁蕴.萃取技术在中药材重金属检测样品前处理中应用[J]. *中医药导报*, 2013, 19(5): 5-7.
- [10] Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, Schenck F J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce [J]. *Journal of AOAC International*, 2003, 86(2): 412-431.
- [11] Nigel J K S. Solid-Phase Extraction: Principles, Techniques, and Applications [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 2000.
- [12] 成会明. 纳米碳管——制备、结构、物性及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [13] Endo M, Takeuchi K, Kobori K, Katsushi T, Harold W K, Sarkar A. Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers [J]. *Carbon*, 1995, 33: 873-881.
- [14] 辜萍,王宇,李广海. 碳纳米管的力学性能及碳纳米管复合材料研究 [J]. *力学进展*, 2002, 32(4): 563-568.
- [15] 朱宏伟,吴德海,徐才录. 碳纳米管(第一版) [M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [16] Chen W, Duan L, Zhu D. Adsorption of polar and non-polar organic chemicals to carbon nanotubes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(24): 8295-8300.
- [17] Yang K, Wang X L, Zhu L Z, Xing B S. Competitive sorption of pyrene, phenanthrene, and naphthalene on multiwalled carbon nanotubes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(18): 5804-5810.
- [18] Li Y H, Ding J, Luan Z K, Di Z C, Zhu Y F, Xu C L, Wu D H, Wei B Q. Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2003, 41

- (14):2787–2792.
- [19] Peng X J, Luan Z K, Di Z C, Zhang Z Z, Zhu C L. Carbon nanotubes-iron oxides magnetic composites as adsorbent for removal of Pb(II) and Cu(II) from water[J]. *Carbon*, 2005, 43(4):880–883.
- [20] Lu C, Chiu H, Liu C. Removal of zinc(II) from aqueous solution by purified carbon nanotubes: Kinetics and equilibrium studies [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(8):2850–2855.
- [21] Rao G P, Lu C, Su F. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 58(1):224–231.
- [22] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92:407–418.
- [23] Maquieira A, Elmahadi H A M, Puchades R. Immobilized cyanobacteria for online trace metal enrichment by flow injection atomic absorption spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66(21):3632–3638.
- [24] Mohan D, Pittman C U, Bricka M, Smith F, Yancey B, Mohammad J, Steele P H, Alexandre-Franco M F, Gomez-Serrano V, Gong H. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production [J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2007, 310:57–73.
- [25] Rao M M, Ramana D K, Seshiah K, Wang M C, Chien S W C. Removal of some metal ions by activated carbon prepared from Phaseolus aureus hulls [J]. *Journal of Hazard Materials*, 2009, 166:1006–1013.
- [26] Ayala J, Blanco F, Garcia P, Rodriguez P, Sancho J. Asturian fly ash as a heavy metals removal material [J]. *Fuel*, 1998, 77:1147–1154.
- [27] Pavasant P, Apiratikul R, Sungkhum V, Suthiparinyanont P, Wattanachira S, Marhaba T F. Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *caulerpa lentillifera* [J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97:2321–2329.

Determination of Lead, Cadmium, Copper and Iron in Water by Multi-walled Carbon Nanotubes-solid Phase Extraction

SUN Na¹, CHI Xiao-feng², HU Feng-zu², YANG Yue-qin^{2,3*}

- (1. Institute of Qinghai Province Product Quality Supervision and Inspection, Xining 810008, China;
2. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;
3. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: The traditional solid phase extraction sorbent contains certain deficiencies in the progress of processing heavy metals in environmental samples, such as pH instability and co-extraction difficulty. Therefore, it is particularly important to find more efficient sorbents. A solid-phase extraction method using multi-walled carbon nanotube as absorbent materials for Pb, Cd, Cu and Fe in water has been determined. The effects of solution pH, elution solution, sample volume and matrix effects were investigated. Pb and Cd were determined by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry; alternatively, Cu and Fe were determined by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. Experimental results show that the extraction of the metal elements is most efficient when the pH value is 9.0 and flow rate is 2 mL/min with 1 mol/L HNO₃ as the elution solution by using the unmodified multi-walled carbon nanotube (outer diameter < 8 nm). The maximum adsorption capacities of multi-walled carbon nanotube for Pb, Cd, Cu and Fe are 44.91, 42.31, 54.68 and 49.07 mg/g, respectively. K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, benzene and toluene have little effect on Pb, Cd, Cu and Fe extraction. The recoveries of Pb, Cd, Cu and Fe were 95.3%–99.5%, and RSD values ($n = 7$) were 1.2%–3.2%, respectively. Compared with the traditional extraction method, this new method not only has high recovery and enrichment effect, but also is simple and accurate, which can be used in the detection of Cd, Cu, Fe and Pb in environmental water samples.

Key words: water samples; Pb; Cd; Cu; Fe; solid phase extraction; multi-walled carbon nanotubes