

石墨炉原子吸收法测定环境水样中铊

汤立同, 陈纯, 彭华, 李红亮, 申进朝
(河南省环境监测中心, 河南 郑州 450004)

摘要:对石墨炉原子吸收法测定水中铊的分析条件进行优化,并比较不同前处理方法对测定的结果的影响。结果表明仪器的最佳分析条件为:灰化温度和原子化温度分别为700和1600℃,进样量为40 μL,基体改进剂为0.5%的钯与硝酸镁。直接进样、MIBK萃取法和铁沉淀富集3种前处理方法对应的检出限分别为0.76, 0.07和0.02 μg/L;分别测定5, 0.5和0.1 μg/L含铊水样,其相对标准偏差分别为4.2%, 6.1%和8.4%,加标回收率分别为92%, 91%和88%,即3种样品前处理方式下,石墨炉原子吸收法对环境水样中铊均具有较好的测定效果。直接进样法适用于铊浓度较高的水样, MIBK萃取法和铁沉淀法则适用于较清洁水样。

关键词:铊;石墨炉原子吸收法;水中

中图分类号:O657.31

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2016)03-0031-03

Determination of Thallium in Environmental Water Samples by GF-AAS

TANG Li-tong, CHEN Chun, PENG Hua, LI Hong-liang, SHEN Jin-chao
(Henan Environmental Monitoring Center, Zhengzhou, Henan 450004, China)

Abstract: GF-AAS conditions for determining thallium in environmental water samples were optimized and the effect of different pretreatment methods on the determination was studied. The optimized analysis conditions are as follows: ashing temperature 700 °C; atomization temperature 1600 °C; sample load 40 μL; matrix modifier 0.5% Pd and Mg(NO₃)₂. The detection limits of the three pretreatment methods including direct injection, MIBK extraction, and ferrum precipitation enrichment were 0.76, 0.07, and 0.02 μg/L. The relative standard deviations were 4.2%, 6.1%, and 8.4% for 5, 0.5, and 0.1 μg/L of water samples containing thallium, respectively. The recoveries of the three pretreatment methods were 92%, 91%, and 88%. The method could satisfy the requirement for the determination of thallium in different environmental water samples using all of three pretreatments.

Key words: Thallium; GF-AAS; Water

铊常以类质同象形式存在于一些矿物中,铊矿石在加工冶炼及工业生产等过程中易使铊在环境介质中富集,并对环境和人体产生影响^[1-2]。铊及其化合物具有强烈的神经毒性,已被列入我国优先控制污染物名单^[3]。水中的铊含量一般较低,我国的《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)及《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定的地表水及饮用水中的铊浓度限值均为0.1 μg/L,低于目前常用仪器的检出限,因此需要对水样中的铊富集后进行测试。水中铊的富集可采用甲基异丁基酮萃取法(MIBK萃取法)^[4]、硫酸铁共沉淀浓缩法^[5]等。水体中铊的测定方法有比色法^[6]、电感耦合等离子体发射光谱法^[7]、电感耦合等离子体质谱法^[8-9]和石墨炉原子吸收光谱法等。其中,石墨炉原子吸收法以其灵敏度较高,取样少,操作

简便及仪器较为普及等优点而广泛用于水中微量铊的测定,但其受基体干扰较严重。现采用石墨炉原子吸收法进行水中铊的测定,对仪器分析条件进行优化,并对含铊水样的几种前处理方式进行比较,为水中铊的测定提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PE AA-800原子吸收仪(PerkinElmer,美国),热解涂层石墨管;Milli-Q超纯水系统(Millipore,美国)。硝酸(分析纯,Fluka,美国);甲基异丁基酮(>99.5%, Aladdin公司,上海);硝酸镁(分析纯,天津

收稿日期:2015-11-25;修订日期:2015-12-11

作者简介:汤立同(1970—),男,工程师,主要从事环境监测工作。

化学试剂一厂);氯化钡(分析纯,Alpha,美国)。硫酸铁(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);氨水(分析纯,天津市鼎盛鑫化工有限公司);实际水样来自金水河及某企业废水。

1.2 仪器工作条件

分析波长为 276.8 nm,通带宽度 0.2 nm,干燥温度为 120 ℃,干燥时间 30 s,灰化时间 30 s,原子化时间 5 s。

1.3 样品前处理方法

1.3.1 直接进样法

取 5 μg/L 的含铊水样于进样杯中,加入钡 + 硝酸镁基体改进剂,自动进样器直接进样。

1.3.2 MIBK 萃取法

取 50 mL 铊质量浓度为 0.5 μg/L 的水样于烧杯中,加入 0.5 mL 三氯化铁溶液 [$\rho(\text{Fe}^{3+}) = 100 \text{ g/L}$] 和 5 mL 浓盐酸,电热板蒸发至约 5 mL 时,加入 15 mL (1+1) 硫酸,微热溶解剩余的残渣,转入 50 mL 具塞比色管中,冷却至室温,加入 15 mL 水和 2 mL 溴化钾溶液,放置 5 min,加入 5 mL 磷酸,加水定容至 50 mL。准确加入甲基异丁基脲 5 mL,振摇 3 min,静置分层,有机相进样测试。同法做全程序空白。

1.3.3 铁沉淀富集法

取 500 mL 铊质量浓度为 0.1 μg/L 的水样于 1 000 mL 烧杯中,用 (1+1) 硝酸调整溶液 pH 值为 2,加 0.5~2 mL 溴水使水样呈黄色,且 1 min 不褪色,加入 10 mL 硫酸铁溶液 [$\rho(\text{Fe}^{3+}) = 4 \text{ g/L}$],搅拌条件下,滴加 (1+9) 氨水使 pH 值 >7,产生沉淀后放置过夜,弃去上清液,沉淀分数次移入 10 mL 离心管,离心 15 min,弃去上清液,加 1 mL 硝酸溶解沉淀,并用少量去离子水洗涤烧杯,最后稀释至 10 mL,混匀后上机测试。同法做全程序空白。

2 结果与讨论

2.1 仪器分析条件选择

2.1.1 灰化温度和原子化温度

提高灰化温度可减少或消除在原子化阶段基体组分对待测元素可能带来的干扰;原子化温度则直接决定了原子化效率的高低。试验分别考察了不同灰化温度和原子化温度对吸光度的影响,结果显示:铊的最佳灰化温度为 700 ℃,最佳原子化温度为 1 600 ℃ [见图 1(a)(b)]。

2.1.2 共存离子干扰

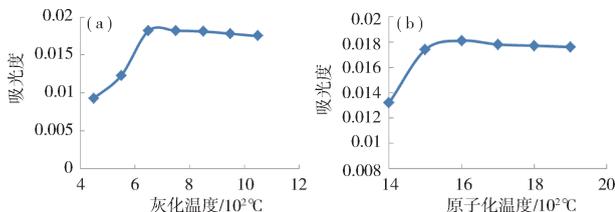


图1 灰化温度和原子化温度的选择

直接进样时,部分共存离子会干扰铊的测定。如 100 mg/L 的 Ca 能产生较强的背景吸收,对测试产生负干扰,加入 1% 抗坏血酸可消除此干扰^[4];超过 100 mg/L 的氯离子可使铊元素形成易挥发的化合物 [TlCl_4]⁻,对实验造成负干扰,加入 0.5% HNO_3 酸化试样,并在热解过程中使用 Ar-5% H_2 保护气体,可降低这种干扰^[6]。在空白和标液中加入与试样相近的基体干扰元素进行基体匹配或采用标准加入法也可用于消除此类干扰。另外,采用 MIBK 萃取法和硫酸铁共沉淀法进行富集,也能消除或降低一些共存离子的干扰^[4-5]。

2.1.3 进样量和基体改进剂

研究考察了进样量和基体改进剂在测定铊时对吸光度的影响,结果见图 2(a)(b)。由图 2(a)可见,样品的吸光度随着进样量的增加而提高;但进样量增加,背景噪声也显著增加,干燥温度及蒸发时间也需调整,而且进样量大还会使石墨管及石墨锥使用寿命下降;综合考虑,确定样品进样量为 40 μL。由图 2(b)可知,基体改进剂为 0.5% 的钡 + 硝酸镁时,吸光度最佳。

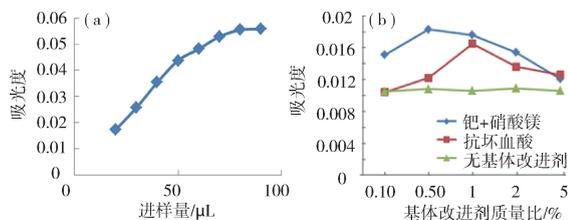


图2 进样量及基体改进剂与吸光度的关系

2.2 3种前处理方法的检出限与检测下限比较

根据优化的试验条件,对直接进样、MIBK 萃取法和铁沉淀富集体系 3 种前处理方法处理的 3 组含铊水样进行分析,平行测定 7 次,计算方法检出限^[10],测定下限以 4 倍的检出限计,结果见表 1。当铊的浓度大于 300 μg/L 时,二次回归校准曲线的相关系数 < 0.995。其中,MIBK 萃取法按 1.3.2

的方法富集 10 倍得到的铊的测定下限为 0.3 $\mu\text{g/L}$,若要满足国家标准中限值地表水中铊质量浓度 $<0.1 \mu\text{g/L}$ 样品的测定需求,则采用该法测定环境水样中的铊,一般水样需要富集 30 倍以上。铁沉淀富集法按 1.3.3 步骤富集得测定下限为 0.08 $\mu\text{g/L}$,可满足国家标准限值不大于 0.1 $\mu\text{g/L}$ 样品的测定需求。

表 1 3 种前处理方法的检出限等参数结果 $\mu\text{g/L}$

处理方法	直接进样法	MIBK 萃取法	铁沉淀富集法
检出限	0.76	0.07	0.02
测定下限	3.0	0.30	0.08
测定上限	300	300	300

2.3 方法的精密度

采用不同的富集体系对铊质量浓度分别为 0.1 和 0.5 $\mu\text{g/L}$ 的样品浓缩 50 倍,重复测定 6 次;对铊质量浓度为 1.0 和 5.0 $\mu\text{g/L}$ 的水样,直接进样测试 6 次,结果见表 2。由表 2 可见,直接进样法,其相对标准偏差分别为 22.4% 和 4.2%,铊浓度较低时测试的精密度较差;MIBK 萃取法测试 0.1 和 0.5 $\mu\text{g/L}$ 含铊水样的相对标准偏差分别为 11.4% 和 6.1%,铁沉淀富集法测试 0.1 和 0.5 $\mu\text{g/L}$ 含铊水样的相对标准偏差分别为 8.4% 和 6.3%,两种富集体系的精密度均可满足分析要求。

表 2 3 种前处理方法对铊的测定结果 $\mu\text{g/L}$

处理方法	直接进样		MIBK 法		铁沉淀富集法		
	1.0	5.0	0.1	0.5	0.1	0.5	
测定值	1	0.88	4.71	0.085	0.45	0.079	0.47
	2	1.26	4.66	0.067	0.49	0.094	0.45
	3	0.92	4.75	0.075	0.44	0.085	0.50
	4	1.27	4.94	0.087	0.42	0.078	0.52
	5	1.35	4.86	0.091	0.47	0.095	0.51
	6	0.79	5.21	0.089	0.49	0.084	0.45
平均值	1.08	4.86	0.08	0.46	0.08	0.48	
标准偏差	0.241	0.202	0.009	0.028	0.007	0.031	
相对标准偏差/%	22.4	4.2	11.4	6.1	8.4	6.3	

2.4 加标回收率

直接进样法以 50 mL 含铊 3.0 $\mu\text{g/L}$ 的水样为本底,富集体系以 50 mL 含铊 0.5 $\mu\text{g/L}$ 的水样为本底,计算 3 种不同前处理方法的加标回收率,结果见表 3。结果显示,3 种前处理方法均可以满足环境监测实际工作的要求,铁沉淀富集法的加标回收率最低,直接进样的加标回收率最高。在实际测

试中,基体相对复杂的部分地表水沉淀-吸附过程可能会较大的影响测试结果,无法用铁沉淀富集法进行富集;而 MIBK 萃取法则适应性较广泛,多数复杂基体不影响结果的测定。

表 3 3 种前处理方法的加标回收率

处理方法	直接进样法	MIBK 萃取法	铁沉淀富集法
加标前测得样品量/ μg	0.147	0.022 9	0.025 0
加标量/ μg	0.100	0.025	0.025
加标后测得样品量/ μg	0.239	0.045 6	0.046 9
回收量/ μg	0.092	0.022 7	0.021 9
回收率/%	92	91	88

3 结语

铊含量相对较高的废水、污染的地表水及存在铊污染的地下水可采用直接石墨炉法进行测试,并可通过增加进样量、蒸发浓缩等手段来降低检出限,以满足测试要求。对于较洁净地表水、地下水及饮用水,可考虑采用 MIBK 萃取法或者铁沉淀富集法对水样进行富集后测试水中的铊。

[参考文献]

- [1] 杨春霞,陈永亨,彭平安,等. 含铊黄铁矿冶炼废渣在自然淋滤过程中铊的迁移与释放[J]. 环境科学研究, 2005, 18(2): 99-102.
- [2] 周涛发,范裕,袁锋,等. 铊的环境地球化学研究进展及铊的污染防治对策[J]. 地质论评, 2005, 51(2): 181-188.
- [3] 周文敏,傅德黔,孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单[J]. 中国环境监测, 1990, 6(4): 1-3.
- [4] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版增补版. 北京: 中国环境出版社, 2002.
- [5] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 金属指标:GB/T 5750.6—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [6] 孙登明,朱庆仁,魏崇花. 以偶合反应萃取催化光度法测定铊[J]. 分析化学, 2001, 29(11):1360-1361.
- [7] 高倩倩,刘海波,刘永玉,等. 聚氨酯泡沫富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定土壤及水系沉积物中铊含量[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(3):6-9.
- [8] 曹蕾,徐霞君. ICP-MS 法测定生活饮用水和地表水中的铊元素[J]. 福建分析测试, 2012, 21(3): 27-29.
- [9] 蔡萃杨,李方明,李虹丽. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中痕量铊[J]. 中国测试, 2015, 41(10): 50-52.
- [10] 中华人民共和国环境保护部, 中国国家标准化管理委员会. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.