

石墨炉原子吸收法测定水中铊的方法改进

高筱玲, 刘一鸣, 王瑞芬, 赵智勇

(山西省分析科学研究院, 山西 太原 030006)

摘要: 采用石墨炉原子吸收法测定水中铊, 对样品前处理的多个细节进行改进, 使前处理过程耗时缩短, 回收率提高。试验表明, 方法在 $0 \mu\text{g/L} \sim 50.0 \mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 相关系数 r 为 0.999 5; 检出限为 $2.0 \mu\text{g/L}$, 取样量为 500 mL, 富集 50 倍时, 方法检出限为 $0.04 \mu\text{g/L}$; 实际水样测定结果的 RSD 为 4.9% ~ 8.4%; 实际样品的加标回收率为 94.0% ~ 102%。

关键词: 铊; 共沉淀; 石墨炉原子吸收法; 水质

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2014)03-0048-02

Improvement of Method for Determination of Thallium in Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

GAO Xiao-ling, LIU Yi-ming, WANG Rui-fen, ZHAO Zhi-yong

(Shanxi Province Academy of Analysis Science, Taiyuan, Shanxi 030006, China)

Abstract: This study determined the Thallium in water by graphite furnace atomic absorption spectrometry and improved several details in pretreatment process. The pretreatment time is shortened and the recovery is enhanced. Result indicate that the linear is good between the concentration of $0 \mu\text{g/L} \sim 50.0 \mu\text{g/L}$, and the correlation coefficient is 0.999 5. The detection limit is $2.0 \mu\text{g/L}$, while the detection limit of the method is $0.04 \mu\text{g/L}$ as the sample is concentrated from 500 mL to 10 mL. The RSD of determination for practical sample are 4.9% ~ 8.4% and the recovery of determination for practical sample are 94.0% ~ 102%.

Key words: Thallium; Coprecipitation; Graphite furnace atomic absorption spectrometry; Water quality

铊是一种剧毒重金属, 一些学者研究了矿石^[1]和鱼肉^[2]中的铊含量, 水中铊是我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中的检测指标, 其测定方法主要有电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS法)和石墨炉原子吸收法(GFAAS法)。前者仪器检出限低, 不需要前处理, 不过仪器价格昂贵, 多数单位并不具备。石墨炉原子吸收光谱仪价格虽比ICP-MS低, 但用于测定水中铊时检出限较ICP-MS高, 样品需要前处理。传统的前处理方法是共沉淀或萃取富集^[3-4]。《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(征求意见稿)指出, 共沉淀需要静置过夜, 且存在回收率偏低的情况。而萃取富集需要用到有机溶剂, 不利于石墨炉测定。今对前处理环节进行改进, 将共沉淀物直接抽滤富集, 避免沉淀的损失, 以提高回收率, 增强

可操作性, 同时可缩短前处理时间。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

PE 800型石墨炉原子吸收光谱仪, 铊空心阴极灯, 美国珀金埃尔默仪器有限公司; 雷磁 PHS-C型 pH计, 上海精密科学仪器有限公司; 优普超纯水制造系统, 成都超纯科技有限公司。

500 mg/L的铊元素标准溶液, 国家标准物质中心; 硝酸(优级纯), 硫酸铁、溴水、氨水、硝酸钡(分析纯); 试验用水为超纯水。

1.2 仪器条件

收稿日期: 2013-11-22; 修订日期: 2014-03-27

作者简介: 高筱玲(1983—), 女, 山西万荣人, 工程师, 硕士, 从事食品和环境检测工作。

光谱仪工作参数: 分析波长 276.8 nm, 塞曼扣背景, 灰化温度 900 °C, 原子化温度 1 600 °C。

1.3 试验方法

参照文献[4]的方法, 在形成共沉淀后, 继续搅拌直至静置时上层液颜色非常浅为止。将溶液经 0.45 μm 滤膜抽滤, 得到的滤渣即为氢氧化铁和氢氧化铊的共沉淀物。将滤渣连同滤膜小心地转移至 100 mL 小烧杯中, 加入 0.5 mL 浓硝酸, 将滤渣溶解并转移至 10 mL 试管中, 用少量去离子水洗涤 100 mL 烧杯二三次, 洗涤液一并转入 10 mL 试管, 稀释至刻度, 待石墨炉原子吸收光谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 静置陈化的影响

按文献[4]操作, 沉淀后需静置过夜。此操作有待商榷, 因为陈化主要针对形成晶形沉淀, 其作用是让沉淀颗粒增大, 使其粒径分布均匀, 并促进部分残留的杂质随着较小颗粒的溶解进入溶液, 避免污染沉淀。而氢氧化铁是无定形沉淀, 且共沉淀原理是利用氢氧化铁沉淀的吸附作用使铊离子共同形成沉淀。陈化反而不利于铊离子的沉淀, 况且静置陈化无形中也延长了试验时间。试验还发现, 部分样品在静置一段时间后原本形成的沉淀反而从烧杯底部漂浮起来, 会影响后续的测定。若采用沉淀后立即抽滤的方法则可避免这种情况。

2.2 共沉淀注意事项

加氨水至形成沉淀的过程中, 应不断搅拌, 确保静置后上层溶液颜色较浅, 使得铁离子充分沉淀, 同时也保证铊形成的氢氧化物沉淀完全。若上层溶液呈现的黄色较深, 则铁离子未沉淀完全, 说明此时仍有部分铊以离子形式存在溶液中未沉淀, 这是回收率偏低的原因之一。

2.3 沉淀转移过程注意事项

沉淀是否完全转移将直接影响测定结果。按照文献[4]的操作, 将静止后的上清液倾去后, 下层含有沉淀物的溶液用离心管离心。实际操作中, 在倾去上层清液时很容易将漂浮或悬浮在溶液中的部分沉淀一同倒出。此外, 需离心分离的下层溶液较多, 利用 10 mL 离心管离心时就要离心数次。现将沉淀后的溶液立即经 0.45 μm 滤膜抽滤, 清洗烧杯与滤渣时使用滤液。

2.4 方法效能验证

将 500 mg/L 的铊元素标准溶液逐级稀释, 精确配制成 0 μg/L ~ 50.0 μg/L 的标准系列, 以测得的吸光度值 y 对应质量浓度 x 绘制标准曲线。回归方程 $y = 1.58 \times 10^{-3}x + 0.001$, $r = 0.9995$ 。测定 20 次空白样品, 得到标准偏差, 再用 3 倍的标准偏差除以标准曲线斜率, 得到检出限为 2.0 μg/L。取样量 500 mL, 除以富集倍数 50, 得到方法检出限为 0.04 μg/L。平行测定实际水样 6 次, 结果见表 1。对 500 mL 实际水样进行加标回收试验, 结果见表 2。

表 1 精密度测定结果
Table 1 Results of precision

样品	测定值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$				测定均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$		RSD/%	
S1(化工废水)	0.139	0.152	0.152	0.152	0.139	0.139	0.146	4.9
S2(地表水)	—	—	—	—	—	—	—	—
S3(地表水)	0.076	0.089	0.076	0.089	0.076	0.076	0.080	8.4

表 2 加标回收试验结果
Table 2 Results of recovery

本底值 $m/\mu\text{g}$	加标质量 $m/\mu\text{g}$	测定值 $m/\mu\text{g}$	回收率/%
0.073	0.050	0.120	94.0
	0.075	0.147	98.7
	0.100	0.175	102

3 结语

水样加沉淀剂沉淀后抽滤的前处理方法快速、简便, 能使沉淀转移完全, 提高了回收率, 适用于水样中铊的测定。

[参考文献]

- [1] 袁蕙霞. 矿石中微量铊的吸附催化极谱测定[J]. 甘肃冶金, 2005, 27(3): 118-119.
- [2] 陈素兰, 章勇, 陈波, 等. 石墨炉原子吸收分光光度法测定鱼肉中铊和铊[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(10): 52-53.
- [3] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 401-404.
- [4] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5750.6-2006 生活饮用水标准检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 77-79.