

聚氨酯泡塑预富集-石墨炉原子吸收法测定水中铊

杜青

(江苏省南京环境监测中心,江苏 南京 210013)

摘要:水样经硝酸和过氧化氢消解, Tl^+ 被氧化为 Tl^{3+} , 在王水和 Fe^{3+} 介质中, $TlCl_4^-$ 被聚氨酯泡塑吸附富集, 沸水脱附后用石墨炉原子吸收光谱法测定。用硝酸钼-抗坏血酸基体改进剂提高测定灵敏度, 方法在 $0 \mu g/L \sim 25.0 \mu g/L$ 范围内线性良好, 方法检出限为 $0.01 \mu g/L$ 。实际样品加标后6次测定结果的RSD为3.0%~11.0%, 平均加标回收率为95.0%~99.8%。有证标准物质的测定结果在标准值范围内, 相对误差为-4.8%。

关键词: 铊; 聚氨酯泡塑预富集; 石墨炉原子吸收光谱法; 水质

中图分类号: O657.31

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2019)06-0057-03

Determination of Thallium in Water by Polyurethane Foam Preconcentration Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

DU Qing

(Jiangsu Nanjing Environmental Monitoring Centre, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: A method for determining thallium in water was developed by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Tl^+ was oxidized to Tl^{3+} in nitrate acid and hydrogen peroxide digestion, $TlCl_4^-$ was concentrated by polyurethane foam in aqua regia and Fe^{3+} solution, then desorbed in boiling water. Palladium nitrate and ascorbic acid were screened as matrix modifier for improving sensitivity. The method had a good linearity in the range of $0 \mu g/L \sim 25.0 \mu g/L$. The MDL was $0.01 \mu g/L$. The RSDs of spiked sample measurements repeated 6 times were from 3.0% to 11.0%, and the recoveries were between 95.0% and 99.8%. The measuring result of a certified reference material was within the prescribed limit, the RE was -4.8%.

Key words: Thallium; Polyurethane foam preconcentration; GFAAS; Water quality

铊属于高毒类重金属,被我国列入优先控制污染物名单,其在自然水体中分布广,含量低,地区性差异大。含铊物料的开采、冶炼和加工产生的废水和废渣,是造成环境水体铊污染的主要来源。我国饮用水卫生标准和地表水、地下水(I~III类)环境质量标准中铊的限值均为 $0.1 \mu g/L$ 。铊的分析方法有原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法、分光光度法、电化学法和极谱法等^[1-8]。从方法性能、分析成本和仪器配置情况看,石墨炉原子吸收法应用最为广泛,低浓度样品采用共沉淀、吸附、萃取、离子交换等分离富集手段提高测定灵敏度。聚氨酯泡塑吸附技术因操作简单、材料易得、经济环保等优势在地质和生物样品分析中应用较多^[9-11],如杭荣胜

等^[5]用泡沫塑料吸附,以抗坏血酸为基体改进剂,用平台石墨管测定地下水中痕量铊。

今采用聚氨酯泡塑吸附,石墨炉原子吸收法测定饮用水、地表水和地下水中铊,通过比对试验,确定最佳测量条件,用硝酸钼-抗坏血酸基体改进剂提高测量灵敏度,按相关技术导则建立方法的特性指标,以满足测定要求。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

收稿日期:2018-10-08;修订日期:2019-10-18

基金项目:国家环境保护标准制修订基金资助项目(2014-19);江苏省环境监测科研基金资助项目(1102)

作者简介:杜青(1966—),女,江苏南京人,高级工程师,本科,主要从事环境监测化学分析工作。

AA240Z型石墨炉原子吸收光谱仪,铊空心阴极灯,平台热解涂层石墨管,美国Varian公司;SW22型振荡水浴锅,优莱博技术(北京)公司。

1 000 mg/L铊标准溶液,国家标准物质研究中心;编号为206702的铊标准样品(GSB07-1978-2005),标准值为 $(51.8 \pm 3) \mu\text{g/L}$;10 g/L的硝酸钡溶液,阿法埃莎(天津)公司;硝酸、盐酸(优级纯),氯化铁、抗坏血酸(分析纯),体积分数为30%的过氧化氢溶液,国药集团化学试剂有限公司;市售聚氨酯泡塑(简称泡塑),试验用水为二次去离子水。

50 g/L的氯化铁溶液:称取242.5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,溶于1 L水中。硝酸钡-抗坏血酸混合溶液:称取0.5 g抗坏血酸,溶于70 mL水中,再与30 mL 10 g/L的硝酸钡溶液混合。泡塑净化:取0.2 g泡塑,置于10 mL体积分数为10%的稀盐酸溶液中煮沸30 min,趁热取出,用水反复清洗、挤干。

1.2 仪器条件

波长276.8 nm,狭缝0.5 nm,灯电流8 mA,氩气流量0.3 L/min(原子化阶段停气);进样量20 μL ;基体改进剂5 μL ;干燥温度85 $^{\circ}\text{C}$ ~125 $^{\circ}\text{C}$;干燥时间55 s;灰化温度600 $^{\circ}\text{C}$;灰化时间20 s;原子化温度2 200 $^{\circ}\text{C}$;原子化时间5 s;塞曼背景校正技术;峰高测定模式。

1.3 试验方法

量取200 mL水样置于250 mL烧杯中,加5 mL硝酸,于电热板上 $(95 \pm 5) ^{\circ}\text{C}$ 加热蒸发至剩余3 mL。冷却,加入3 mL王水、1 mL体积分数为30%的 H_2O_2 溶液、1 mL 50 g/L的 FeCl_3 溶液,用水稀释至20 mL,放入0.2 g已净化的泡塑,置于振荡器上,常温下振荡30 min。取出泡塑,用水反复挤压清洗,拧干,置于已装有5.00 mL水的10 mL比色管中,用玻棒去除泡塑中的气泡,加塞,于沸水浴中脱附20 min。趁热取出泡塑,在脱附液中滴加1滴体积分数为50%的硝酸溶液,混匀,冷却后上机测定。

2 结果与讨论

2.1 吸附条件

Tl^+ 不被泡塑吸附,用 H_2O_2 将其氧化成 Tl^{3+} ,在王水和 Fe^{3+} 介质中, Tl^{3+} 以 TlCl_4^- 形态被泡塑吸附。用5 $\mu\text{g/L}$ 的铊标准溶液试验,考察王水、 H_2O_2 溶液、 Fe^{3+} 、泡塑用量和吸附时间对吸附效果

的影响。试验表明,3 mL王水、1 mL H_2O_2 、50 mg Fe^{3+} 溶液、0.2 g泡塑,30 min吸附时间均可获得95%以上的回收率。

2.2 脱附条件

用5 $\mu\text{g/L}$ 铊标准溶液试验,考察温度和时间对脱附效果的影响。试验表明,当脱附水浴温度低于40 $^{\circ}\text{C}$ 时铊不被洗脱,沸水浴中脱附效果最好。泡塑要趁热取出,温度降低会导致反吸附,使测定结果偏低。脱附时间20 min回收率已达99%,超过60 min试样因蒸发过量而使测定结果偏高。

2.3 测定灵敏度

常用基体改进剂有硝酸钡、硝酸镁、硝酸镍、硫酸铵、抗坏血酸^[3-7,9-11]。试验选用硝酸钡-抗坏血酸混合基体改进剂,结果表明测定灵敏度提高了17%。

选择灰化温度400 $^{\circ}\text{C}$ 、500 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ 、800 $^{\circ}\text{C}$ 和原子化温度1 800 $^{\circ}\text{C}$ 、1 900 $^{\circ}\text{C}$ 、2 000 $^{\circ}\text{C}$ 、2 100 $^{\circ}\text{C}$ 、2 200 $^{\circ}\text{C}$ 、2 300 $^{\circ}\text{C}$ 、2 400 $^{\circ}\text{C}$ 分别进行条件优选试验,得出当灰化温度600 $^{\circ}\text{C}$ 、原子化温度2 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,净测量信号响应最大。

2.4 共存离子干扰

泡塑吸附后经水充分清洗,试样中不被吸附的共存离子被去除,因而不产生干扰^[5]。由于盐酸干扰铊的测定^[3],故脱附液用硝酸酸化。

2.5 校准曲线

配制0 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、15.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 的铊标准系列,分别用标准曲线法和工作曲线法测定,得到标准曲线回归方程为 $y = 0.0055x + 0.0157$,工作曲线回归方程为 $y = 0.0038x + 0.0143$ 。试验表明,样品预富集对测定有影响,故以工作曲线为校准曲线。

2.6 方法效能验证

配制7份0.05 $\mu\text{g/L}$ 的铊标准溶液,进行全程序样品测定,得到7次测定结果的标准偏差 s 为0.003 $\mu\text{g/L}$,按照公式 $\text{MDL} = s \times t_{(7,0.99)}$ 计算方法检出限^[12],得到检出限为0.01 $\mu\text{g/L}$ 。

由于地表水和地下水实样均未检出铊,故以加标样方法精密度测试,加标量分别为0.10 $\mu\text{g/L}$ 和5.00 $\mu\text{g/L}$,并用有证标准物质GSB07-1978-2005(编号206702)标准值 $(51.8 \pm 3) \mu\text{g/L}$ 验证方法,结果见表1。由表1可知,地表水和地下水加标样6次测定结果的RSD为3.0%~11.0%,平均加标回收率为95.0%~99.8%。有证标准物质

6次测定均值为49.3 $\mu\text{g/L}$, 相对误差为-4.8%, 在标准值范围内。

表1 方法效能验证结果($n=6$)

Table 1 Verification results of method efficiency($n=6$)

样品	加标量 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测定均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%	平均回收率/%
空白	0.05	0.05	6.0	
标准物质		49.3	1.3	
饮用水	0.10	0.10	11.0	95.0
河水	5.00	4.98	3.8	99.7
地下水	0.10	0.10	10.7	96.7
地下水	5.00	5.00	3.0	99.8

3 结语

研究了样品经硝酸-过氧化氢消解, 在王水和 Fe^{3+} 介质中, 用聚氨酯泡塑吸附富集, 用石墨炉原子吸收光谱法测定水中痕量铈的方法, 通过比对实验, 确立了最佳测量条件。经实际水样和有证标准物质测量, 方法的检出限、精密度和准确度指标均能满足分析要求, 且操作简便, 灵敏可靠, 可作为饮用水水质检测和地表水、地下水环境质量监测方法的补充。

[参考文献]

[1] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5750.6—2006 生活饮用水标准检验方法 金属指标[S].

(上接第48页)

3 结语

试验表明, 热脱附-有毒物冷阱捕集-GC/MS法检出限低, 精密度高, 准确度好, 实际样品的测定结果令人满意。垃圾填埋场中由于生活垃圾复杂, 在填埋的过程中, 各种垃圾中的有机物相互混合反应, 出现了多种氯代烃, 由于植被的绿化作用及填埋场远离居民区, 极大地降低了空气中氯代烃的含量。测定自然背景下环境空气中氯代烃的含量可以看出, 垃圾填埋场中的氯代烃可能对近地居民生活区的环境有着些许影响。

[参考文献]

[1] 钱爱爱, 熊骏生, 丁颖, 等. 垃圾填埋场恶臭污染产生机制和迁移模型研究进展[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2018, 17(3): 281-285.
[2] 赵海波, 田福林, 王志嘉, 等. 热脱附-气相色谱-质谱法测

定空气中24种挥发性有机物[J]. 分析仪器, 2017(5): 49-54.

- [2] 环境保护部. HJ 700—2014 水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
[3] 环境保护部. HJ 748—2015 水质 铈的测定 石墨炉原子吸收分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
[4] 高筱玲, 刘一鸣, 王瑞芬, 等. 石墨炉原子吸收法测定水中铈的方法改进[J]. 环境监测管理与技术, 2014, 26(3): 48-49.
[5] 杭荣胜, 赵斌, 徐霞. 泡沫富集-石墨炉原子吸收光谱法测定地下水中痕量铈[J]. 江苏科技信息, 2014, 11(6): 20-22.
[6] 李奋, 吴文启. 离子交换分离-石墨炉原子吸收光谱法测定饮用水中痕量铈[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(12): 1675-1679.
[7] 谢意南, 王琦, 李利强, 等. 离子液体超声萃取-液/液微量反萃取-GFAAS法测定地表水中痕量铈[J]. 广东化工, 2015, 42(8): 189-190.
[8] 易颖, 卢水平, 朱瑞瑞, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定废水中的铈[J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28(1): 39-41.
[9] 林光西, 周泳德, 周康明. 泡沫塑料富集-石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中微量铈[J]. 矿岩测试, 2006, 25(4): 377-380.
[10] 黄迈青, 谢海东, 彭秀峰, 等. 泡沫富集-石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中微量铈[J]. 光谱实验室, 2010, 27(4): 1560-1564.
[11] 关炯晖, 黎俊旺. 泡沫塑料富集-石墨炉原子吸收光谱法测定贝类水产品中痕量铈[J]. 化学分析计量, 2014, 23(3): 64-67.
[12] 环境保护部. HJ 168—2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

本栏目编辑 吴珊

定空气中24种挥发性有机物[J]. 分析仪器, 2017(5): 49-54.

- [3] 马慧莲, 金静, 李云, 等. 热脱附-气相色谱-质谱法应用于工业源废气中挥发性有机物的目标和非目标筛查[J]. 色谱, 2017, 35(10): 1094-1099.
[4] 冯丽丽, 胡晓芳, 于晓娟, 等. 热脱附-气相色谱-三重四极杆串联-气相色谱-质谱法测定环境空气中的挥发性有机物[J]. 色谱, 2016, 34(2): 209-214.
[5] 沈秀娥, 刘保献, 王小菊, 等. 直接进样-热脱附-GC-MS快速测定大气细颗粒物中有机示踪物[J]. 中国环境监测, 2017, 33(5): 147-153.
[6] 范茜茜, 邱兴华, 蒋幸, 等. 二级热脱附结合气相色谱-质谱联用分析大气细颗粒物中多环芳烃类污染物[J]. 环境科学学报, 2018, 38(6): 2304-2311.
[7] 李海青, 蔡焯, 张立明, 等. 气相色谱-质谱法测定饮用水中消毒副产物卤代腈[J]. 环境监测管理与技术, 2014, 26(5): 37-39.
[8] 高翔云, 杨敏娜, 刘秋香. 气相色谱-质谱法测定沉积物中的有机氯和多氯联苯[J]. 环境监测管理与技术, 2015, 27(3): 48-51.