

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2014.04.006

水体中铊的分析方法探讨

吕 鹏

(株洲市环境监测中心站, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 对检测水体中铊浓度的原子吸收分析法进行了研究。研究结果表明, 石墨炉原子吸收分光光度法适合于低浓度的铊样品分析, 火焰原子吸收分光光度法适合于高浓度的铊样品分析, 并且采用 0.72 mol/L 的硝酸锂作为基体改进剂, 可以减少基体干扰。

关键词: 铊; 原子吸收分光光度法; 石墨炉法; 火焰法; 硝酸锂

中图分类号: X132

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2014)04-0022-03

Analysis Method of Thallium in Water

Lü Li

(Zhuzhou Environmental Monitoring Center, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The atomic absorption analysis method for the thallium concentration detection in water is researched. The results show that the graphite furnace atomic absorption spectrophotometry is suitable for the analysis of low concentration thallium sample, the flame atomic absorption spectrophotometric method is suitable for thallium samples of high concentration, and with 0.72 mol/L lithium nitrate as matrix modifier, the interference of matrix is reduced.

Keywords: thallium; atomic absorption spectrophotometry; graphite furnace method; flame method; lithium nitrate

铊是一种高度分散的稀贵金属元素, 每年由工业生产所排放的铊大约 2 000~5 000 t, 目前所有的工业用铊几乎都是从硫化物矿石冶炼过程的副产品中提取的^[1]。铊被广泛应用于国防、航天、电子、通讯、医疗等行业, 已成为高新技术必须的支撑材料。随着铊矿资源的开发利用, 也带来了水体、土壤一系列的污染问题。铊对哺乳动物的毒性高于铅、汞等金属元素, 与砷相当。近年来, 我国对铊的毒性问题已开始关注, 国家环境保护总局制定的 GB3838—2002《地表水环境质量标准》规定, 饮用水源中铊的质量浓度不能超过 0.000 1 mg/L。目前, 对样品中铊的含量定量测定的方法有: 分光光度法、电化学分析法、原子吸收法、色谱法、流动注射分析法、电

感耦合等离子体光谱/质谱法等^[2]。在条件允许的情况下, 应用电感耦合等离子体发射光谱和电感耦合等离子体质谱法对水体中的铊进行分析具有谱线简单、干扰少、分析精密度高、分析速度快等优点, 但由于其成本较高, 未广泛应用^[3]。实验室常规都配置有原子吸收分光光度计, 本文针对不同的水样类型, 应用原子吸收仪, 力求找到合适的分析方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Z-2000 原子吸收分光光度计, 日立公司; 铊空心阴极灯, 北京有色金属研究总院; 铊标准储备液

收稿日期: 2014-05-13

作者简介: 吕 鹏 (1976-), 女, 湖南零陵人, 株洲市环境监测中心站实验师, 主要研究方向为环境监测分析,

E-mail: 610528348@qq.com

溶液(10 mg/L), 国家环境保护总局标准样品研究所; 硝酸、浓氨水、溴水等均为优级纯试剂; 实验室用水为超纯水。

1.2 低浓度水样的分析

1.2.1 仪器条件的优化及选择

研究表明^[3], 灰化温度为400~900 °C, 用热解石墨管进行样品原子化, 温度为2 000~2 700 °C, 时间为2~10 s, 铊的吸光度基本上保持一致, 因此, 分析时采用表1的工作条件。

表1 仪器工作条件

Table 1 The working conditions of instrument

电流 / mA	光波长 / nm	通带宽 / nm	干燥温 度 / °C	灰化温 度 / °C	原子化 温度 / °C	清除温 度 / °C
6.0	276.8	1.3	80~140	400	2 200	2 400

试样中过量的氯化物会对铊的吸收产生化学干扰, 这是由于形成了较易挥发但在气相中解离不完全的氯化铊。LiNO₃对质量分数为0.1%的介质中1 μg铊的吸收抑制作用结果见表2。

表2 LiNO₃对铊吸收抑制作用的结果

Table 2 Absorption inhibition results of LiNO₃ on thallium

NaCl 质量分数 / %	LiNO ₃ 质量分数 / %	Tl 的吸光度
0.0	0	0.255
0.1	0	0.006
0.1	3	0.180
0.1	5	0.200
0.1	7	0.220
0.1	10	0.215
0.0	5	0.260

由表2可知, 当无LiNO₃存在时, 铊的吸收信号完全被NaCl抑制, 随着LiNO₃浓度增大, 信号逐步恢复到用纯铊溶液达到的水平。加入基体改进剂的作用是, 使解离能较小干扰较大的基体NaCl转变为解离能较大而干扰较小的氯化锂。

分析时, 选择质量分数为5% (0.72 mol/L) 的LiNO₃, 每次进样时进样器自动加入5 μL。

1.2.2 水样预处理与标准曲线的绘制

准确移取500 mL或适量水样于1 000 mL烧杯中, 用硝酸酸化至pH=2; 加入0.5~2 mL溴水, 使水样呈黄色, 以1 min不褪色为准; 再加入10 mL铁溶液(4 mg/mL), 在磁力搅拌下, 滴加氨水使pH>7, 产生沉淀后放置过夜。次日, 小心移去上清液, 沉淀液分数次移入离心管, 离心数分钟, 取出离心管, 用吸管吸去上层清液。加1 mL硝酸溶液(1+1)溶解沉淀, 并用去离子水洗涤烧杯, 最后稀释至10 mL, 混匀, 待测。水样的富集倍数为50~100。逐级稀释标准储备液, 配置0, 5, 10, 20, 30, 40 μg/L标准系列曲线。同步进行标

样10.0 μg/L的重复检测以及样品加标回收实验的测试, 以验证该方法的精密度和准确度。

1.2.3 实验结果

连续3 d配置标准系列, 进行标准曲线的测定, 测试结果如表3所示。对质量浓度为10.0 μg/L的标样进行11次平行测定, 测定结果如表4所示, 其平均值为9.89 μg/L, 相对标准偏差为0.64%。对3个500 mL地表水样分别加入0.2 μg金属纯铊标, 消解浓缩水样至10 mL, 水样富集50倍, 加标回收率为70%~80%, 测定结果如表5所示。

表3 标准曲线测试结果

Table 3 Test results of the standard curve

铊标准溶液 质量浓度 / (μg · L ⁻¹)	吸光度		
	第1天	第2天	第3天
0	0.000 7	0.002 5	0.001 1
5	0.009 2	0.012 5	0.010 9
10	0.019 3	0.029 4	0.025 5
20	0.042 5	0.047 2	0.046 9
30	0.060 3	0.066 2	0.067 8
40	0.079 1	0.086 5	0.082 7
相关系数	0.999	0.997	0.997

表4 精密度实验结果

Table 4 Results of precision experiment

实验序号	1	2	3	4	5	6
测定结果 / (μg · L ⁻¹)	11.05	9.52	9.17	10.81	9.88	9.45
实验序号	7	8	9	10	11	
测定结果 / (μg · L ⁻¹)	10.51	9.36	9.18	9.57	10.29	

表5 准确度实验结果

Table 5 Results of accuracy experiment

样品 编号	样品量 / μg	加标量 / μg	加标水样 测定值 / μg	回收率 / %
1#	0.05	0.10	0.12	70
2#	0.06	0.10	0.13	70
3#	0.05	0.10	0.13	80

1.3 高浓度水样的分析

1.3.1 工作条件的选择:

铊含量的分析在空气、乙炔火焰中一般干扰较少。使用276.8 nm最灵敏线时, 检测限为0.02 μg/mL。测定高含量铊时, 可采用377.6 nm线^[4]。因此, 选择仪器工作条件如表6所示。

表6 仪器工作条件

Table 6 Working conditions of instrument

测定 波长 / nm	通带宽度 / nm	空心阴极灯 电流 / mA	空气-乙炔火焰 高度 / mm	背景扣除 塞曼效应
276.8	1.3	6.0	7.5	塞曼效应

准确移取50 mL或适量均匀水样于100 mL烧杯中, 加入浓硝酸5 mL, 电热板加热消解至10 mL, 用去离子水定容至50 mL。逐级稀释标准储备液, 配置

0, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0 mg/L标准系列曲线。同步进行标样0.5 mg/L的重复检测以及样品加标回收实验的测试,以验证该方法的精密度和准确度。

1.3.2 实验结果

连续3 d配置标准系列,进行标准曲线的测定,测定结果如表7所示。对质量浓度为0.5 mg/L的标样进行了11次平行测定,测定结果如表8所示,其平均值为0.50 mg/L,相对标准偏差为0.013%。对3个不同浓度的水样分别加入25 μg 金属纯铊,消解定容至50 mL,测定结果如表9所示。

表7 标准曲线测试结果

Table 7 Test results of the standard curve

铊标准溶液 质量浓度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	吸光度		
	第1天	第2天	第3天
0	0.000 2	0.000 1	0.000 2
0.2	0.001 3	0.001 5	0.001 1
0.3	0.002 0	0.002 1	0.001 8

表8 精密度实验结果

Table 8 Results of precision experiment

实验序号	1	2	3	4	5	6
测定结果 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.50	0.52	0.51	0.50	0.48	0.49
实验序号	7	8	9	10	11	
测定结果 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.52	0.49	0.48	0.50	0.50	

表9 准确度实验结果

Table 9 Results of accuracy experiment

样品 编号	样品量 / μg	加标量 / μg	加标水样 测定值 / μg	回收率 / %
1#	19.8	25	45.4	102.4
2#	22.4	25	46.9	98.0
3#	29.5	25	54.1	98.4

2 结语

应用石墨炉原子吸收分光光度法分析地表水中铊的含量时,由于铊在样品的浓缩过程中容易损失,导致样品的加标回收偏低。因此在分析过程中要注意每一步的操作,特别是消解液中酸的浓度不能太高。在消化液澄清透明后,一般需要加水溶解盐类同时赶酸。赶酸时要控制温度,以防温度过高,导致液体飞溅,造成铊的损失,使实验结果偏低。

通过实验可知,选择质量分数为5%的硝酸锂作为基体改进剂,可以提高灰化温度和原子化温度,使基体形成难解离的化合物,从而减少基体干扰。

实验结果表明,应用火焰法测量水体中铊的含量,不论是精密度还是准确度都符合分析要求,而且铊标准溶液的校准曲线也很稳定。需要注意的是,由于氯化物抑制铊的信号,有盐酸存在会对铊产生

干扰,因此配置标准溶液和消解处理水样时,不能使用盐酸,建议使用硝酸或者硫酸^[5]。

火焰原子吸收法是一种较成熟且较稳定的分析铊含量的方法,但是只能测量较高浓度的水样。铊的浓度低于0.2 mg/L时,应该采用石墨炉原子吸收法^[5]。

火焰原子吸收法测定高浓度铊的水样时,由于废水成分较复杂,采用溴化法浓缩消解时,加标回收率只有10%左右,建议废水不论浓度大小,不采用溴化法处理样品。

配置铊的标准浓度系列时,标样必须用棕色试剂瓶装,而且置于冰箱内保存。实验表明,未按照要求保存标准系列试剂瓶,第二天测试,标准溶液浓度下降10%。

总之,实验表明,应用原子吸收法测定水样中铊的含量是切实可行的。

参考文献:

- [1] 李德先,高振敏,朱咏喧.环境介质中铊的分布及其分析测试方法[J].地质通报,2002,21(10):682-688.
Li Dexian, Gao Zhenmin, Zhu Yongxuan. Distribution and Analysis Methods of Thallium in Environmental Media[J]. Geological Bulletin of China, 2002, 21(10): 682-688.
- [2] 王耐芬,解清,刘雅琼,等.ICP-MS检测铊中毒事件中的痕量铊[J].质谱学报,2001,22(3):43-46.
Wang Naifen, Jie Qing, Liu Yaqiong, et al. Determination of Trace Thallium Poisoning Event by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2001, 22(3): 43-46.
- [3] 林燕春,刘敬勇,陈多宏,等.环境介质中铊的分析测定方法研究[J].安徽农业科学,2009,37(9):4155-4157,4174.
Lin Yanchun, Liu Jingyong, Chen Duohong, et al. Study on the Determination Methods of Thallium in Environmental Media[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2009, 37(9): 4155-4157, 4174.
- [4] 胡吉顺.石墨炉原子吸收法测定矿石中痕量铊[J].矿岩测试,1986,5(2):118-121.
Hu Jishun. Determination of Trace Thallium in Ore by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry[J]. Rock Test, 1986, 5(2): 118-121.
- [5] 喻林.水质监测分析方法标准实务手册[M].北京:中国环境科学出版社,2002:227.
Yu Lin. Standard Handbook of Water Quality Monitoring Analysis Method[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 227.

(责任编辑:邓光辉)

