

# 石墨炉原子吸收法测定有色冶炼环境水样中痕量铊

鲁青庆

(湖南云天检测技术有限公司,湖南 株洲 412004)

**摘要:**试样经硝酸、过硫酸铵消解有机物、沉淀富集待测元素,分离有严重干扰的无机阴离子后,采用石墨炉原子吸收法测定铊。方法探讨了石墨炉原子吸收法测定铊最佳灰化和原子化温度,并对标准溶液和试样溶液的取样量、溴水用量、pH调节、沉淀放置时间、离心分离操作、沉淀溶解等条件进行优化。方法检测限 $0.025 \mu\text{g/L}$ ,试样加标回收率为 $90.40\% \sim 95.30\%$ ,相关系数 $0.9996$ 。

**关键词:**铊;石墨炉原子吸收法;环境水样

**中图分类号:** TG115.3<sup>+</sup>3 **文献标识码:**A **文章编号:** 1003-5540(2018)01-0075-03

有色冶炼排放的铊主要以硫化物、卤化物、硫酸盐化合态存在于“三废”中,铊盐一般无色、无味,溶于水形成亚铊化合物,铊对人体的毒性作用主要表现为神经毒性,可引起肾脏、肝脏等多脏器的功能损害,其毒性远高于砷化物。因此铊是典型的毒害元素,具有极强的蓄积性,会对生物体造成持续伤害,在WHO重点限制清单中,属于危险废物。目前,铊已列入中国优先控制的污染物名单,是国家地表水、生活饮用水水质非常规指标。工业废水、生活污水经处理后的外排水中铊控制标准极低,小于 $0.005 \text{ mg/L}$ ,一般的分析方法很难满足要求,ICP-MS是较理想的方法,但由于其昂贵的设备和运行费用,使其难以普及,而石墨炉原子吸收仪器具有较高的灵敏度、取样量少等优点,成为环境标准中推荐的测定方法(HJ 748-2015)<sup>[1]</sup>。由于有色冶炼废水成分十分复杂,不仅富存大量无机离子,而且含有一定量的芳香族有机物,试样酸化后呈红色,严重干扰铁沉淀富集铊,直接采用环境标准(HJ 748-2015)测定有色冶炼环境水样中铊量结果很不理想。本文经硝酸、过硫酸铵消解破坏有机物、沉淀富集待测元素、分离有严重干扰的无机阴离子后,采用石墨炉原子吸收法测定铊。方法探讨了石墨炉原子吸收法测定铊最佳灰化和原子化温度,并对标准溶液和试样溶液的取样量、溴水用量、pH调节、沉淀放置时间、离心分离操作、沉淀溶解等条件进行优化。克服了低浓度

铊加标回收率极低的困难,解决了难以稳定检测环境水样中铊量的难题,同时创造了一定的经济效益、社会效益和环保效益<sup>[2-4]</sup>。

## 1 试验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

1. M6 石墨炉原子吸收仪器(美国热电公司)。
2. 铊空心阴极灯(美国热电公司)。
3. 离心机(上海安亭仪器有限公司)。
4. 磁力搅拌器(上海雷磁)。
5. 氩气:(99.999%)。
6. 浓硝酸:( $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$ )优级纯,(1+1),(1+99)。
7. 溴水:饱和溴水,分析纯。
8. 氨水: $\omega = 28\%$ , ( $\rho = 0.91 \text{ g/mL}$ )优级纯。
9. 过硫酸铵:分析纯。
10. 硫酸铁溶液:( $\omega_{\text{Fe}} = 4 \text{ mg/mL}$ )称取 $14.28 \text{ g}$ 硫酸铁 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,用去离子水溶解并定容至 $1000 \text{ mL}$ 。
11. 铊标准贮存液:( $1000 \text{ mg/L}$ )准确称取 $1.3000 \text{ g}$ (精确到 $0.1 \text{ mg}$ )经 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右干燥 $1 \text{ h}$ 的硝酸铊( $\text{TINO}_3$ ,优级纯),加 $50 \text{ mL}$ 浓硝酸溶解,用水稀释定容至 $1000 \text{ mL}$ 容量瓶中,摇匀,保存于聚乙烯塑料瓶中。此溶液可保存 $12$ 个月。
12. 铊标准溶液:( $1.00 \text{ mg/L}$ )移取 $1.00 \text{ mL}$ 铊标准贮存液于 $1000 \text{ mL}$ 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。此铊标准溶液可保存 $6$

个月。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 试样预处理

环境水样采集后用硝酸(1+1)酸化至 pH≈2, 将收集的滤液储存于聚乙烯塑料瓶中。

### 1.2.2 试样富集

移取 200 mL 环境水样(同时用纯水作空白试验)于 400 mL 烧杯中,加 15 mL 浓硝酸,放玻璃棒,加盖表面皿,加热至体积 30 mL 左右。再加入 0.3 g 过硫酸铵继续加热至刚有结晶析出。取下冷却,吹洗表皿及杯壁并加水至 50 mL,加热溶解盐类,冷至室温,加水至 200 mL。加饱和溴水(约 2 mL)使试样溶液呈黄色 1 min 不褪色,加入 5 mL 硫酸铁溶液(4 mg/mL),在磁力搅拌下加氨水至沉淀完全(pH 值>8),继续搅拌 2 min,取出磁子,静置沉降过夜后,小心倾去上清液,沉淀分数次移入 50 mL 离心管中离心 10 min,用吸液管吸去上清液,向沉淀中加入 1 mL 浓硝酸,摇动,在 90 °C 以上的水中放置 5 min 溶解沉淀,用硝酸(1+99)溶液移入 50 mL 容量瓶中,定容至刻度,混匀,待测。

### 1.3 仪器参数设置

石墨炉原子吸收方法中灰化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,灰化温度高,易导致分析元素的损失,灰化温度低,基体烧不尽,造成在石墨炉内产生分析元素原子与基体成分的时间重叠,因此选择合理的灰化温度非常重要。铊是易挥发的元素,灰化温度不能太高,否则会造成铊的损失,通过灰化温度试验,发现灰化温度为 400 °C 时,峰值达到最大,而灰化温度高于 400 °C 时,峰值开始下降,所以本试验选择最佳灰化温度为 400 °C。当原子化温度升至 1 600 °C,铊的峰值达到最大,试验选择最佳原子化温度为 1 600 °C。M6 仪器工作条件为:测定波长 276.8 nm,光谱通带 0.7 nm,灯电流 7 mA,试样进样体积为 8 μL,总进样体积为 20 μL,塞曼扣背景,峰高积分测量方式。其它原子化程序详见表 1。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 有机物干扰及消除

有色冶炼废水成分十分复杂,脱硫工序引入的有机物对苯二胺严重影响铁沉淀富集铊,干扰石墨炉原子吸收法测定铊。试验采用两次分步消解方法,首先经稀硝酸加热赶体积,然后加入过硫酸铵,

表 1 石墨炉原子化程序

升温程序	温度/°C	时间/s	升温斜率/°C·s <sup>-1</sup>	氩气流量/L·min <sup>-1</sup>
1	100	20	5	0.3
2	110	20	15	0.3
3	400	30	10	0.3
4	1 600	5	0	0
5	3 000	3	1	0.3

注:表中,1~2 为干燥阶段,3 为灰化阶段,4 为原子化阶段,5 为除灰阶段。

加热蒸发破坏芳香族等有机物,极大提高了铁沉淀富集铊的效率。

### 2.2 卤素基体干扰与消除

有色冶炼废水中氟、氯都有不同含量。使用石墨炉原子吸收法测定铊时,因铊的卤化物的熔点、沸点较低,在干燥、灰化等前处理阶段容易以分子(TiCl<sub>4</sub>、TiF<sub>4</sub>等)的形式挥发逸出损失,导致测定结果偏低,严重干扰石墨炉原子吸收法测定铊。试验采用铁沉淀富集铊分离氟、氯基体后,可极大提高铊的灰化和原子化温度,使剩余基体先蒸发,随后才是待测元素蒸发,提高灵敏度,结果见表 2。

表 2 试样加入铁基沉淀前后铊测定结果比较

试样铊浓度/ μg·L <sup>-1</sup>	未加铁基分离 吸光度	加铁基分离 吸光度
10	0.016	0.065
20	0.038	0.131
40	0.078	0.258

从表 2 可知:分离氟、氯基体后,检测器对铊的响应信号明显增加,背景及噪声干扰减弱,峰值提高 3~4 倍,分析方法的灵敏度显著提高。

### 2.3 石墨管类型的选择

使用石墨炉原子吸收法测定铊时,石墨管类型对铊的原子化效果有显著影响,使用 M6 石墨炉原子吸收仪分别试验热解涂层石墨管与长寿命石墨管对铊的测定效果,详见表 3。

表 3 涂层石墨管与长寿命石墨管对铊的测定效果

铊标准浓度/ μg·L <sup>-1</sup>	涂层石墨管 峰高	长寿命石墨管 峰高
10	0.065	0.054
20	0.131	0.105
40	0.258	0.201

从表 3 可知:涂层石墨管测定铊的吸光度明显优于长寿命石墨管,可提高铊测定的灵敏度和稳定性。

## 2.4 标准工作曲线及检出限

工作曲线绘制:移取 200 mL 去离子水(同时用纯水作空白试验)于 400 mL 烧杯中,加 15 mL 浓硝酸,加 5.0 mL 铊标准溶液(1.00 mg/L),放玻璃棒,加盖表面皿,加热至体积 30 mL 左右。再加入 0.3 g 过硫酸铵继续加热至刚有盐类析出,以下同试样富集操作。此溶液含铊为 100  $\mu\text{g/L}$ 。按试验方法标准溶液自动稀释,分别设定铊浓度为 0.0  $\mu\text{g/L}$ 、5.0  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ 、20.0  $\mu\text{g/L}$ 、30.0  $\mu\text{g/L}$ 、40.0  $\mu\text{g/L}$ ,测定其峰值详见表 4。

按试验方法连续 11 次测定试剂空白峰值,根据空白测定( $n=11$ )峰值标准偏差 3 倍除以斜率,得铊的检出限为 0.025  $\mu\text{g/L}$ 。

表 4 工作曲线绘制

铊标准溶液浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	峰值
0	0.003
5	0.031
10	0.065
20	0.131
30	0.191
40	0.258

从表 4 可知:铊含量在 0~40  $\mu\text{g/L}$  内与吸收峰值呈线性关系,方程为  $A=0.006394C+0.001277$ ,相关系数  $r=0.9996$ 。

## 2.5 准确度和精密度

在仪器参数最佳条件下,对 8-15,8-17,8-23 试样平行测定 7 次,测试方法的精密度,结果见表 5。

表 5 方法的准确度和精密度( $n=7$ )

序号	测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	RSD/%
8-15	3.35 3.82 3.75 3.62	3.73	6.97
	3.96 3.52 4.11		
8-17	16.32 16.57 17.88 17.56	17.21	4.06
	18.21 17.05 16.86		
8-23	31.57 33.45 32.56 33.86	33.00	3.01
	32.45 32.65 34.52		

从表 5 测定结果可知:测定结果在标准溶液浓度范围内,相对标准偏差为 3.01%~6.97%。

## 2.6 回收率试验

对环境水样加铊标准进行加标回收测定,结果见表 6。从表 6 可知:M6 石墨炉原子吸收法测定铊试样加标回收率为 90.40%~95.30%。

表 6 环境水样加标准回收率测定结果

样品序号	试样含铊量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加铊标准量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	测定铊量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率/%
环境 1	2.37	5.00	6.89	90.40
环境 2	4.85	5.00	9.47	92.40
环境 3	8.79	10.00	18.18	93.60
环境 4	18.56	20.00	37.62	95.30

## 2.7 石墨炉原子吸收法(GFAAS)与 ICP-MS 结果比较

使用石墨炉原子吸收法与 ICP-MS 方法同时测定 3 个环境水样中铊含量,结果见表 7。

表 7 GFAAS 方法与 ICP-MS 方法测定铊结果对比

序号	GFAAS 方法/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	ICP-MS 方法/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	相对偏差/%
环境水 11	2.72	2.57	5.68
环境水 12	8.87	9.36	5.37
环境水 13	25.33	24.18	4.64

从表 7 数据可知:两方法测定环境水样中铊量的相对偏差小于 5.68%。经 t 检验法检验(置信度为 95%),无统计学差异。

## 3 结论

有色冶炼环境水样经两次消解破坏有机物、沉淀富集待测元素、分离有严重干扰的无机阴离子,选择石墨炉原子吸收法测定铊最佳灰化和原子化温度,对标准溶液和试样溶液的取样量、溴水用量、pH 调节、沉淀放置时间、离心分离操作、沉淀溶解等条件进行优化。解决了难以稳定检测环境水样中铊量的关键难题。检测结果表明:该方法测定环境水样中铊的检出限为 0.025  $\mu\text{g/L}$ ,线性相关系数为 0.9996,加标回收率在 90.40%~95.30%。该方法测定结果与 ICP-MS 方法比较,无统计学差异。分析结果稳定可靠。

## 参考文献:

- [1] HJ 748-2015,水质 铊的测定 石墨炉原子吸收法[S].
- [2] 方亚敏,茅建人,朱圆圆,等.石墨炉原子吸收法测定生物样品中的铊[J].广东微量元素科学,2011,18(4):50-54.
- [3] 刘莺,陈先毅,谢灵,等.石墨炉原子吸收法测定饮用水中铊的探讨[J].环境科学与管理,2011,36(8):133-136.
- [4] 陈永亨,张平,吴颖娟,等.广东北江铊污染的产生原因与污染控制对策[J].广州大学学报,2013,12(4):26-31.

收稿日期:2017-12-17

(下转第 80 页)

表 5 精密度试验( $n=8$ )

元素	测定值 $\omega/\%$								平均值 $\omega/\%$	标准偏差	相对标准偏差/ $\%$
Fe	0.031	0.032	0.031	0.033	0.031	0.032	0.033	0.031	0.0318	0.00089	2.76
Zn	0.071	0.070	0.072	0.071	0.070	0.071	0.072	0.070	0.0709	0.00083	1.17
Mn	0.0032	0.0031	0.0034	0.0031	0.0032	0.0031	0.0032	0.0033	0.0032	0.00011	3.44
Pb	0.0042	0.0045	0.0041	0.0043	0.0043	0.0042	0.0045	0.0042	0.00429	0.00015	3.50

学仪器,2008,(10):54-56.

## 参考文献:

- [1] 刘光辉. 镍硅青铜光谱分析用标准样品的研制[A]. 赵富兰, 王亚军, 徐萍, 等. 第五届中西部地区理化检验学术年会暨实验室主任经验交流会论文集[C]. 武汉: 中国机械工程学会湖北省机械工程学会理化检验专业委员会, 2014. 433-437.
- [2] GB/T5121.27-2008, 铜及铜合金化学分析方法[S].
- [3] 吴为明, 许方. ICP-AES法铜合金中的镍、铅、锡[J]. 现代科

- [4] 李莉. ICP-AES法测定铜合金中的铜及10种杂质元素[J]. 光谱实验室, 2013, 30(5): 2700-2702.
- [5] 董海成, 金英, 田小亭, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍铜合金中锰和铁[J]. 冶金分析, 2014, 34(5): 68-71.
- [6] 关宁听, 张桂芬, 曹昆武, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝青铜中7种元素[J]. 冶金分析, 2016, 36(3): 64-68.

收稿日期: 2017-12-09

## Determination of Fe, Zn, Mn and Pb in C70250 Nickel - silicon Bronze Alloy by ICP - AES

WANG Qiao, WANG Zhi-ping, CHEN Hong, SUN Hong-tao

(Northwest Rare Metal Materials Research Institute, State Key Laboratory of Special Rare Metal Materials, Shizuishan 753000, China)

**Abstract:** A method for determination of Fe, Zn, Mn and Pb in C70250 nickel-silicon bronze by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) is developed. The sample was dissolved with nitric acid (1+1), the selection of analytical spectral lines, the elimination of matrix effects, accuracy and precision were tested and discussed. The linear correlation coefficients of the calibration curves were all over 0.9995. The relative standard deviations (RSD) were 1.17% ~ 3.5% ( $n=8$ ), the detection limits were 0.7 ~ 5.7  $\mu\text{g/g}$  and the recoveries were 92% ~ 105%.

**Key words:** ICP-AES; nickel - silicon bronze; Fe; Zn; Mn; Pb

(上接第 77 页)

## Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Thallium in Lead and Zinc Melted Industry Waste Water

LU Qing-qing

(New Sky Testing Services Co., Ltd., Zhuzhou 412004, China)

**Abstract:** The method of determining thallium in lead and zinc melted waste water by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) is described in this paper. The precipitation conditions in water samples are discussed in detail to improve the concentration effect of the water sample pretreatment. The best water sample pretreatment effect was obtained when the amount of bromine water was 3 mL, pH was controlled at 8 to 9 and the aging time was longer than 30 min. The detection limit is 0.025  $\mu\text{g/L}$ , and the average recovery rate of actual water were between 90.40% ~ 95.30%.

**Key words:** thallium; graphite furnace atomic absorption spectrometry method; environmental water sample