

无载体泡沫塑料吸附平台石墨炉 原子吸收法测定土壤、河底泥、 煤飞灰、水泥样品中痕量铊

韩恒斌 倪哲明

(中国科学院环境化学研究所)

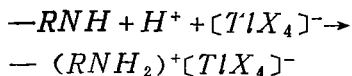
摘 要

本文介绍一种用聚氨酯泡沫塑料作提取剂的固-液萃取铊的方法。在溴水存在下,三价铊由0.5N—6N盐酸或2—20%混合酸($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF} = 1 + 1 + 1$, 体积比)溶液中,被聚氨酯泡沫塑料所吸附,然后用2%亚硫酸溶液加热至近沸解脱吸。分离和富集的铊用平台石墨炉原子吸收法测定。方法具有提取效率高、干扰少、操作简单、经济和容易推广的优点。本文已用于测定土壤、河底泥、煤飞灰、水泥和NBS—1645及1633a标准参考物质中的铊,均得到满意的结果和较好精密度。

一、引 言

铊及其化合物近似于砷和铅而有剧毒⁽¹⁾。在冶炼厂的回降物中,燃煤的烟道灰及水泥工业的粉尘中均含有铊⁽²⁾,可能污染环境和危害人体健康。因此,环境中痕量铊的监测方法的研究,越来越引起环境分析工作者的极大兴趣。由于环境样品中铊的含量很低,直接测定取样量大,同时带来基体干扰。因此在测定之前通常需要分离和富集步骤。富集和分离铊的方法有液-液萃取^(3,4,5)、共沉淀⁽⁶⁾、离子交换⁽⁷⁾和活性炭吸附⁽⁸⁾等。但一般说来,大部分方法因选择性、分离效率及难于推广等原因而在应用上受到一定限制。Bowen⁽⁹⁾研究了聚氨酯泡沫塑料在水溶液中对若干无机离子和有机化合物的吸附特性,首先提出泡沫塑料吸附方法作为一种分离富集手段用于分析化学的可能性。此后,先后出现用此方法富集和测定水中金的报导^(10,11,12)。同时有人提出了预先用有机溶剂(如TBP等)处理泡沫塑料⁽¹³⁾,以增强吸附力和提高选择性。近年来国内应用无载体或有载体的泡沫塑料富集并测定金等元素的方法也相继出现⁽¹⁴⁾。但总览国内外文献尚未见用于铊的分离与测定的报导。

Bowen⁽⁹⁾通过实验指出,聚氨酯泡沫塑料的这种捕获无机离子和有机化合物的作用不是吸附,而是一种吸收作用,说明这种引力是来自聚氨酯泡沫塑料的基团上,而不仅是表面层。实验证明,在盐酸或氢溴酸或氢碘酸溶液中三价铊能够被聚氨酯泡沫塑料所吸附,这与 $(\text{TiX}_4)^-$ (X为卤离子)在酸性介质中能被醚类有机溶剂萃取情况相类似⁽¹⁶⁾。聚氨酯泡沫塑料的亚氨基上存在着自由电子,因此在溶液中吸引质子,同时还必须吸引阴离子 $(\text{TiX}_4)^-$ 以维持其电中性。



Bowen⁽⁹⁾测定了被吸附在聚氨酯泡沫塑料上的铊与氯离子的比例为 $Tl: Cl = 4.02$, 初步证明, 铊是以 $[TlX_4]^-$ 形式被吸附。这个数据支持了上述观点。

本文根据铊的 $[TlX_4]^-$ 络合物能为醚类萃取的特性, 研究了聚氨酯泡沫塑料对铊的 $[TlX_4]^-$ 络合物的吸附条件, 并用于土壤、河底泥、煤飞灰和水泥中铊的富集, 然后用石墨炉法测定铊。

二、实验部分

1、仪器 Perkin—Elmer 4000 型原子吸收分光光度计; HGA—400 型石墨炉原子化器; 日立 056 型双笔记录仪; 铊空心阴极灯 (上海电光源器件厂); 10 和 20 微升 Eppendorf 微量进样器。

石墨平台制做: 按文献⁽¹⁵⁾方法, 应用各向异性石墨经铣床加工制做。

高压溶样装置 (中国科学院环境化学研究所制造) 是由一个带有螺纹盖的不锈钢弹和一个聚四氟乙烯盛样罐组成。

2、试剂 铊的储备液: 碳酸铊 (*E. Merck*) 溶于盐酸中, 配制成 1000 微克/毫升的 1*N* 酸溶液。铊的稀溶液均由此溶液在使用前用水稀释配制。

各种酸为优级纯; 其他试剂均为分析纯。

聚氨酯型泡沫塑料, 使用前用热水洗、压干真空干燥备用。

3、测定条件 本文采用先前推荐的平台石墨炉法测定铊的条件, 波长 276.8 毫微米; 狭缝 0.7 毫微米; 应用氘灯扣背景和最大功率升温方式, 进样体积 20 微升; 在 200℃ 干燥 30 秒; 400℃ 灰化 30 秒; 1900℃ 原子化 6 秒; 2700℃ 清炉 3 秒; 氩气流速为 30 毫升/分, 原子化阶段停气。

4、操作手续

a、工作曲线绘制 分别向含有 100、200、300、400 和 500 微克铊的标准系列的三角瓶中加入 1 毫升硝酸、高氯酸和 2 毫升盐酸, 用水稀释至 25 毫升、再分别加入 1 毫升氢氟酸、然后滴加溴水至不退色为止 (约 0.5 毫升) 放置 10 分钟, 分别向三角瓶中投入一块泡沫塑料 (20 × 30 × 5 毫米), 手摇震荡 1 刻钟, 取出泡沫塑料, 用水冲洗二次, 挤干放入盛有 15 毫升 2% 亚硫酸溶液的小烧杯中, 放电炉上加热至微沸, 解脱 10 分钟, 挤干并弃去泡沫塑料, 溶液蒸发至小于 10 毫升, 转移至 10 毫升容量瓶中, 用水稀释至刻度, 按前述条件测定铊的吸光度, 绘制铊的工作曲线。

b、土壤、河底泥、煤飞灰、水泥和 NBS—1645 及 NBS—1633a 标准参考物质高压溶解和泡沫塑料吸附分离铊。称取上述物质 0.2~0.5 克于聚四氟乙烯罐中, 加入 1 毫升硝酸、高氯酸、氢氟酸, 装好高压弹, 加热至 180℃ 恒温 4 小时, 冷至室温后。取出聚四氟乙烯罐, 样品溶液转移至三角瓶中, 加 2 毫升盐酸, 用水稀释至 25 毫升, 以下操作按工作曲线绘制一节步骤进行。

三、结果与讨论

1、溶液酸度对泡沫塑料吸附铊的影响 研究了聚氨酯泡沫塑料在不同酸度介质中对三价铊的吸附性能,如图1所示,可见,允许的酸度范围很广,从0.5~6N的盐酸或2~20%的混合酸(硝酸+高氯酸+氢氟酸=1+1+1,体积比)溶液中均能定量吸附铊。

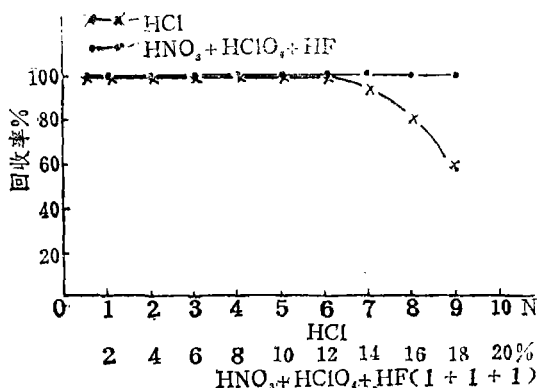


图1 酸度对铊吸附的影响

到低酸度对石墨炉有利,本实验选择2%亚硫酸浓度。图2表示温度与解脱效率的关系,可见温度对解脱效率影响较大,在室温下约有40%铊解脱下来,当加热温度高于80℃至溶液沸腾时,保持时间大于10分钟,铊能够定量解脱下来。本文选择2%亚硫酸溶液加热至微沸1刻钟。

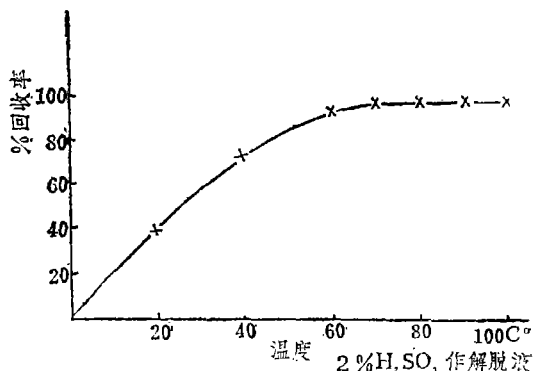


图2 温度对解脱的影响

塑料体积与解脱液体积比例要合适。本实验用15毫升2%亚硫酸解脱液,泡沫塑料用量可选择0.05~0.1克为宜。

4、铊的价态对吸附的影响和氧化剂及其用量的选择 实验证明,在本实验条件下,聚氨酯泡沫塑料只吸附三价铊,不能吸附一价铊。因此定量吸附重要条件是把所有的铊都转变成三价状态即 $(TlX_4)^-$,本文用溴水作氧化剂。其用量随样品基体不同而异,原则上滴加溴水至不褪色为止。但避免过量的溴水,否则将导致结果偏低。

2、解脱条件的选择 实验表明,选择适当的解脱剂和条件,可以将聚氨酯泡沫塑料吸附的铊定量洗脱或解脱下来,解脱效率与解脱剂种类、用量、解脱温度与时间有关。实验比较了硫脲、抗坏血酸、亚硫酸钠和亚硫酸的解脱作用。其中亚硫酸解脱效果好,并对铊的测定有稳定作用。故选择亚硫酸为解脱剂。由实验找到亚硫酸用量从0.5~10%均能定量解脱铊,考虑

3、泡沫塑料重量对吸附和解脱的影响 聚氨酯型泡沫塑料对无机离子的饱和吸附量因其带的衍生基团不同而异。本文使用的泡沫塑料用量实验结果证明,泡沫塑料用量大于0.03克时,均能定量吸附三价铊,测定吸附过的溶液中铊均小于1%,但解脱实验结果表明,当泡沫塑料用量大于0.2克,解脱液15毫升时,一次解脱不完全,说明泡沫

5、震荡时间的选择 通过震荡使固—液两相能够充分的接触,以达到完全吸附的目的,由实验得到,手摇震荡大于10分钟时,铈的回收率大于97%,这时吸附残留液中铈含量小于1%,表明吸附完全。本文均选用1刻钟震荡时间。

6、共存离子干扰实验 实验证明,在25毫升中含有25毫克的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 、 La^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 和在25毫升中含有25毫克的 $S_2O_3^{2-}$ 、 VO_3^- 、 Cl^- 、 MoO_4^{2-} 的混合离子存在时,铈的回收率大于95%。表明上述二组混合离子存在下,不干扰聚氨酯泡沫塑料对铈的定量吸附。

7、回收率实验 在土壤、河底泥、煤飞灰和水泥样品中加入已知量标准铈、经过溶样、泡沫吸附步骤,最后测得铈的回收率列于表1,可见,铈的回收率在93~97之间。

表1 铈在不同样品中的回收率*

样 品	样 品 量 (克)	加入T1量 (ug)	T1回收量 (ug)	回 收 率 (%)
土 壤 1	0.25	0.200	0.196	93
河 底 泥	0.25	0.200	0.194	97
煤 飞 灰	0.25	0.100	0.096	96
水 泥	0.25	0.100	0.094	94

*: 二次以上之平均值

8、铈的测定 普通石墨炉法测定铈的困难在于盐酸或卤化物存在时对铈产生严重的负干扰。本文采用先前推荐的平台石墨炉原子吸收法测定铈,不仅可以消除卤素的干扰而且还能提高灵敏度。

四、土壤、河底泥、煤飞灰、水泥和NBS—1645及NBS—1633a标准参考物质中铈的测定

1、工作曲线绘制 在样品测定同时,首先做一条工作曲线,取每毫升0.01、0.02、0.03、0.04和0.05微克铈标准系列,按操作手续节描述步骤绘制工作曲线,如图3。

2、样品中铈的测定 称0.2~0.5克上述样品,按操作手续一节述及步骤,经高压溶解样品,泡沫塑料吸附,解脱步骤,然后用平台石墨炉法测定其吸光度,与工作曲线比较求出结果,列于表2。

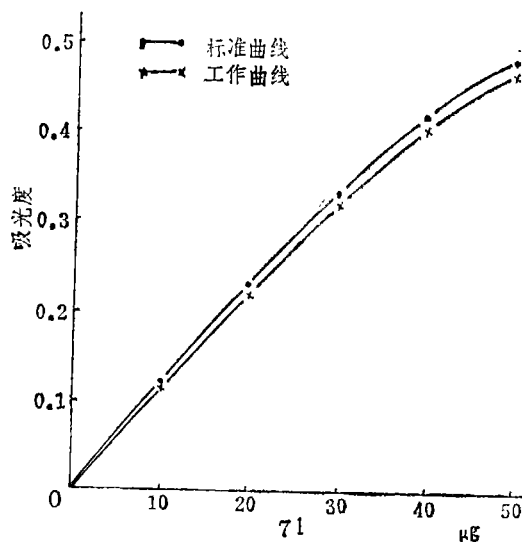


图3 铈的标准曲线与工作曲线

表2 土壤、河底泥、煤飞灰、水泥和标准参考物质中铈的测定结果

样 品 名 称	铈 含 量 PPm	测定次数和相对标准偏差	注
土 壤 1	0.36 ± 0.01	$n=3$, 2.7%	
土 壤 2	0.44 ± 0.03	$n=3$, 6.5%	
土 壤 3	0.54 ± 0.01	$n=3$, 2.3%	
河 底 泥	0.98 ± 0.02	$n=11$, 2.4%	
煤 飞 灰	2.1 ± 0.1	$n=11$, 3.4%	
水 泥	2.4 ± 0.1	$n=3$, 3.8%	
NBS—1633a	5.7 ± 0.1	$n=3$, 1.4%	$5.7 \pm 0.2^*$
NBS—1645	1.43 ± 0.09	$n=4$, 6.2%	$1.44 \pm 0.07^*$

* NBS 标准值.

五、结论

本文提出的聚氨酯泡沫塑料分离或富集铈的方法, 优于萃取、离子交换、共沉淀和活性炭吸附方法。它具有选择性高、干扰少、效率高、经济和容易推广等优点。结合平台石墨炉原子吸收法, 能够测定较复杂基体中痕量铈。

致谢: 徐岩同志参加部分实验工作, 特此表示感谢。

(1982年10月20日收刊)

参 考 文 献

- (1) 堀口博, 《公害与毒物、危险物》, 无机篇 化学工业出版社, 1981年.
- (2) R. Keil, Z. Anal. Chem., 309, 181 (1981).
- (3) C.E. Mulpord, At.Absmorpt. Newsl. 5 (4), 88 (1966).
- (4) R.Keil. et al., Z.Anal.Chem., 258, 97 (1972).
- (5) A.S. Curry et al., Analyst, 94, 744 (1969).
- (6) 中国科学院环境化学研究所无机分析室, 国营261厂化验室, 环境科学, 2, 13 (1976).
- (7) J.P.Riley et al., Anal. Chim.Acta, 40, 479 (1968).
- (8) H.Berndt et al., Z.Anal.Chem., 306, 385 (1981).
- (9) H.J.M.Bowen, J.Chem.Soc. (A), 7, 1082 (1970).
- (10) H.J.M.Bowen, Radiochem, Radioanal, Letters, 7, 711 (1971).
- (11) P.Schiller et al., Anal. Chim. Acta, 54, 364 (1971).
- (12) T.Braun et al., Anal.Chim.Acta, 66, 419 (1973).
- (13) T.Braun et al., Anal.Chim., Acta, 61, 265 (1972).
- (14) 罗德森, 分析化学, 1, 77 (1980).
- (15) W.Slavin et al., Anal., Chem., 51, 261 (1979).
- (16) G.H.Morrison et al., "Solvent Etraction in Analytical Chemistry", Wiley, New York, 1967.