

大气压液体阴极辉光放电-原子发射光谱法 测定工业废水中铊含量

乔支卫¹, 钱万友², 余晓玲¹, 罗小龙¹, 曹炳伟^{*1}, 吴 赞³, 祖文川^{*3}

(1. 江西省生态环境监测中心, 江西南昌 330077;

2. 宜春市宜丰生态环境局, 江西宜春 336300;

3. 北京市科学技术研究院分析测试研究所(北京市理化分析测试中心), 北京 100089)

摘 要:基于自主研发液体阴极辉光放电-原子发射光谱仪,建立了大气压液体阴极辉光放电-原子发射光谱法测定工业废水中铊含量的分析方法。对测试波长、放电电流及试液酸度等影响铊元素分析灵敏度的条件参数进行了系统的优化,结果表明,放电电流对铊元素的灵敏度影响显著。液体阴极试液采用 1.2%(V/V)硝酸介质可保证最佳分析性能。该方法对工业废水中铊元素的检出限为 0.98 $\mu\text{g/L}$ 。对 10 $\mu\text{g/L}$ 铊元素标准溶液 7 次重复测试,相对标准偏差为 4.8%。将本方法应用于工业废水实际样品中铊含量的分析,加标回收率在 80.8%~116%之间;测量结果与 ICP-MS 方法一致性良好;单一样品测试时间小于 1 min,表明本方法可以满足工业废水排放铊含量的快速定量分析需求。

关键词:液体阴极辉光放电;原子发射光谱;工业废水;铊

中图分类号:O657.31

文献标识码:A

文章编号:1006-6144(2025)02-205-05

铊是一种剧毒且具有强蓄积性的重金属元素^[1],伴随着含铊矿物资源的开发利用,铊向水环境中的迁移已不容忽视,水环境铊污染事件时有发生^[2]。涉铊工业废水的排放是导致水环境铊污染的重要因素,生态环境部与国家市场监督管理总局联合发布了《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466-2010)修改单等五项涉铊标准修改单,对工业废水排放铊含量监测提出了确切要求。因此,开展工业废水铊含量现场监测技术意义重大。

目前,环境水质铊含量测试包括分光光度法^[3,4]、石墨炉原子吸收光谱法(GF-AAS)^[5-7]、电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)^[8,9]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[10,11]。其中,分光光度法需要使用大量的外加试剂,且操作繁琐,分析效率很低。GF-AAS 与 ICP-AES 技术对铊元素分析均依赖于氙气钢瓶,且 ICP-AES 对铊元素的测定灵敏度较差。电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)技术凭借其低检出限,已在水中铊元素测定中广为应用,但该仪器造价和维护成本高,氙气消耗量大。基于阳极溶出的电化学铊元素分析技术在水质铊元素测定中有所应用^[12],该法虽能应用于水质铊的现场分析,但该方法电极处理过程较为繁琐耗时,且需定期更换。因此,亟需开发一种无需气体钢瓶,分析成本低且高效、灵敏适合水环境铊元素现场分析的新技术。

液体阴极辉光放电-原子发射光谱法在大气压下,通过在金属阳极和进样溶液阴极间施加高压,使电极间的气体发生放电,产生辉光放电等离子体。放电过程中,液体电极中的溶液不断被气化,使得溶解在溶液中的金属离子也进入到等离子体中并被激发,产生发射光谱,从而实现溶液中金属离子的定量检测。

收稿日期:2024-01-25

修回日期:2024-02-26

基金项目:北京市科学技术研究院改革与发展创新培育项目(24CB003-04);北科青年学者项目(24CE-YS-07)

* 通讯作者:曹炳伟,男,本科,教授级高级工程师,从事生态环境监测管理. E-mail:18970011808@163.com.

祖文川,男,博士,副研究员,从事原子光谱分析新技术研究. E-mail:zuhongshuai@126.com

目前液体阴极辉光放电-原子发射光谱法已成功应用于水中多种金属元素的分析,并展现了良好的分析性能^[13-15],但基于该技术铊元素分析的研究相对偏少。本工作采用直接酸化进样,基于自主研发便携液体阴极辉光放电-原子发射光谱仪,建立了工业废水样品中铊含量的快速、简便、高灵敏现场分析的方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

铊单元素标准溶液(1000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心)。标准系列溶液:由铊标准储备液,逐级稀释至浓度分别为 0、5、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列,保持标准系列硝酸浓度为 1.2% (V/V),实验所需其他浓度标准试液也由储备液逐级稀释而得。实验所需用水均为二次重蒸水(电阻率 $>18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。实验所用工业废水实际样品均取自江西省宜春市不同涉铊矿冶企业。实验采用的硝酸为优级纯试剂(北京化工厂);实验用水均为二次离子交换水。

7900 型四极杆电感耦合等离子体-质谱仪(安捷伦科技公司),比对实验使用。实验采用自主研发液体阴极辉光放电发射光谱装置,该装置采用注射泵进样,工作原理如图 1 所示。

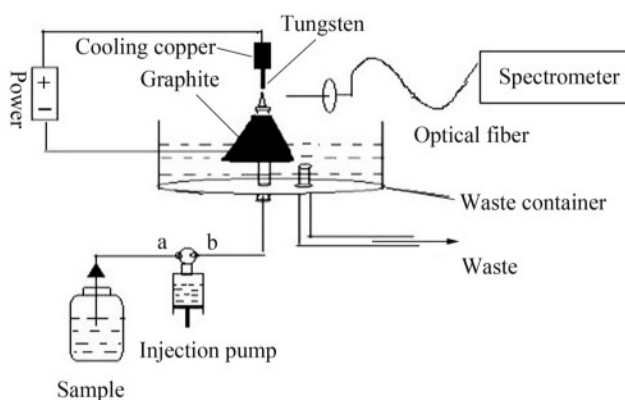


图 1 液体阴极辉光放电-原子发射光谱原理图

Fig. 1 Configuration of the SCGD-optical emission spectrometry device

实验装置放电室采用钨阳极,以进样试液作为阴极(石墨为辅助阴极)。溶液由柱塞泵控制注射进样。进样程序如下:换向阀在 a 位,柱塞泵吸入试液 2 mL,而后换向阀切换到 b 位,经进样管路推入放电室。由光纤光谱仪采集铊元素在 535 nm 波长下的发射光谱。自主研发液体阴极辉光放电-原子发射光谱仪器的条件参数如下:放电电压 700 V;放电电流 60 mA;放电距离 2 mm;试液流速 5 mL/min;光纤光谱仪积分时间 500 ms;读数方式为峰高模式。

1.2 样品处理

对于清澈、透明无显著悬浮物的水样,取 50 mL 样品,加入 0.6 mL 浓硝酸酸化处理,以保证试液酸度与标准溶液酸度的一致性,混匀后直接测定。对于有显著悬浮物的水样,采用 0.45 μm 水系滤膜过滤后,取 50 mL 样品,加入 0.6 mL 浓硝酸,混匀后测定。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线

选取 100 $\mu\text{g/L}$ 铊元素标准使用液,通过光纤光谱仪采集其原子发射谱图。谱图如图 2 所示,铊元素在 535 nm 处有较强的发射峰。且该发射峰附近未发现显著的背景干扰。

2.2 放电电流的选择

液体阴极辉光放电发射光谱仪放电室的放电电流直接影响两极间微等离子体的温度、稳定性等。采用铊元素标准溶液,实验探究了 50~70 mA 放电电流对铊测定灵敏度的影响。结果表明,随着放电电流的增大,铊元素的分析灵敏度随之增大;但当电流大于 65 mA 时,等离子体稳定性逐渐变差。图 3 是 60 mA 和 65 mA 放电电流下铊分析灵敏度的比较,结果表明,较之 60 mA 放电电流,65 mA 放电电流下,铊元素

的分析灵敏度有了显著提升。在后续工作中,选取 65 mA 放电电流。

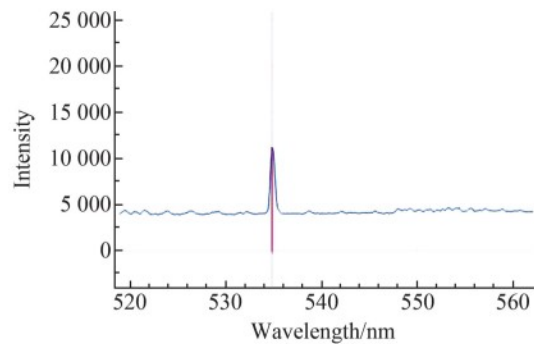


图 2 铊元素的液体阴极辉光放电-原子发射光谱谱图 (100 µg/L 铊)
Fig. 2 Emission spectra of Tl based on solution cathode glow discharge (100 µg/L Tl)

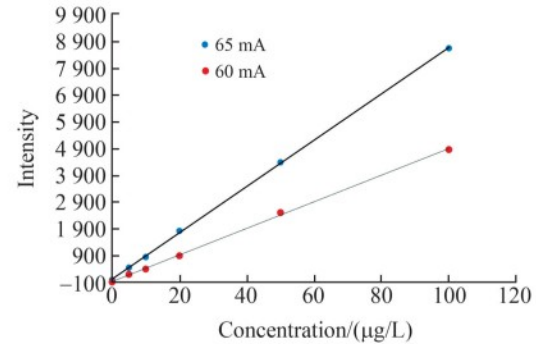


图 3 不同放电电流对铊元素测定灵敏度的影响
Fig. 3 Comparison of the analytical sensitivity using different discharging current

2.3 电解质溶液选择

Mezei 等^[16]发现对于液体电解质阴极辉光放电-原子发射光谱法,酸作为电解质,对于金属元素分析的灵敏度要优于盐类,且酸根离子对分析灵敏度也有影响,采用硝酸作为电解质可以实现最佳的灵敏度。实验验证了不同浓度硝酸作为电解质溶液对铊元素分析性能的影响,硝酸浓度低于 1%或高于 1.5%,辉光放电产生等离子体变得不稳定,分析结果稳定性变差。硝酸浓度在 1%~1.5%范围内,铊元素分析灵敏度随硝酸浓度变大略有提高。综合考虑铊元素分析的灵敏度与稳定性,实验采用 1.2%的硝酸作为电解质溶液。

2.4 分析性能

由低浓度到高浓度分别测试铊标准系列溶液在 535 nm 下的发射强度。以发射强度(y)为纵坐标,以铊标准溶液浓度(x)为横坐标,在 5~100 µg/L 铊浓度范围内,拟合得到铊标准系列的线性方程为: $y = 86.4x + 33.0$,相关系数为 0.9998,发射强度与铊浓度具有良好的线性关系。以 11 次标准空白发射强度重复测试值的标准偏差的 3 倍除以标准曲线线性方程斜率,考察仪器的检出限,得到仪器检出限为 0.98 µg/L;对 10 µg/L 铊单元素标准溶液进行 7 次重复性测试,相对标准偏差为 4.8%。单一样品测试时间低于 1 min。实验考察了 10 mg/L 的铜、铁、锌、镍、铬、钠、钙等潜在元素对 10 µg/L 铊测定结果的影响,结果未发现显著干扰。

2.5 实际样品分析

将本法应用于实际废水样品中铊元素的测定,结果如表 1 所示。不同浓度水平加标回收率在 80.8%~116%之间,平均回收率在 86.7%~111%之间。表明本方法可以满足实际工业废水样品中铊含量测定的要求。

表 1 加标回收实验结果 (n=3)
Table 1 Experimental results of spiked recoveries (n=3)

Sample No.	Background (µg/L)	Added (µg/L)	Found (µg/L)	Recovery (%)	Average recovery (%)
1	14.2±1.2	5.00	5.41	108	111
		5.00	5.40	108	
		5.00	5.80	116	
2	126±2.1	20.0	19.2	96.0	98.8
		20.0	19.7	98.5	
		20.0	20.4	102	
3	2.94±0.66	5.00	4.04	80.8	86.7
		10.0	8.33	83.3	
		20.0	19.2	96.0	
4	ND ^a	5.00	4.91	98.2	101
		5.00	4.80	96.0	
		5.00	5.50	110	

^aThe content were below LOD.

2.6 与 ICP-MS 方法比对

为进一步验证液体阴极辉光放电-原子发射光谱技术应用于工业废水铊含量测定结果的可靠性,选择铊污染物有检出的工业废水实际样品3份,其中No.1和No.3样品无需稀释,No.2样品测试前稀释5倍。将本方法与ICP-MS方法进行了比对测试,相关结果如图4所示,两种分析方法分析结果一致性良好。

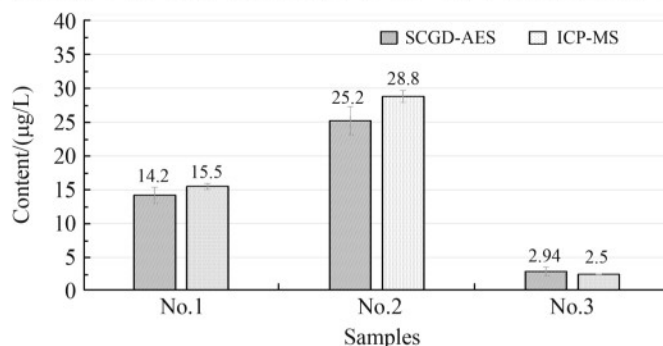


图4 液体阴极辉光放电光谱法与 ICP-MS 法工业废水铊含量测定结果比对(No.2 样品为稀释5倍后测定结果)

Fig. 4 Comparison of the analytical results for the industrial wastewater by SCGD-AES and ICP-MS

The No. 2 sample was diluted by 5 times.

3 结论

本研究建立了基于自主研发便携式液体阴极辉光放电-原子发射光谱仪测定工业废水中铊含量的分析方法。工业废水样品经稀硝酸酸化后即可直接进样,实现定量测定。本方法无需复杂的样品前处理和大量的外加化学试剂,操作简单,有效避免了外来污染。同时,液体阴极辉光放电在常压下实现,不需要使用任何辅助气体钢瓶,可以实现工业废水样品的现场快速分析。对单一样品的分析在1 min内完成,在保证分析结果可靠性的同时,兼具分析效率高的优点。本工作为工业废水铊污染物现场监测领域提供了一种新颖、可靠的快速测试手段。

参考文献:

- [1] Xiao T F, Yang F, Li S H. Science of The Total Environment Volumes, 2012, **421-422**: 51.
- [2] HE W X, LIU X M. Journal of Fudan University(Natural Science)(贺文霄,刘雪敏. 复旦学报(自然科学版)), 2023, **62**(2): 248.
- [3] WANG T X, Chemical Analysis and Meterage(王婷香. 化学分析计量), 2015, **24**(2): 79.
- [4] GENG X H, CHEN J, LI X, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory(耿新华,陈洁,李晓等. 分析试验室), 2014, **33**(9): 1017.
- [5] DU Q. The Administration and Technique of Environmental Monitoring(杜青. 环境监测管理和技术), 2019, **31**(6): 57.
- [6] WEI P, ZHANG Z. Environmental Chemistry(魏攀,张桢. 环境化学), 2018, **37**(12): 2837.
- [7] ZHU J, LI Y, ZHENG B, et al. Journal of Sichuan University(Medical Sciences)(朱婧,李妍,郑波等. 四川大学学报(医学版)), 2015, **46**(6): 921.
- [8] Biata N R, Dimpe K M, Ramontja J, et al. Microchemical Journal, 2018, **137**: 214.
- [9] Velitchkova N, Pentcheva E N, Daskalova N, et al. Talanta, 2013, **112**: 73.
- [10] YAN P G, ZHOU G H, XIA Q, et al. Metallurgical Analysis(闫蒲根,周桂红,夏强等. 冶金分析), 2022, **42**(10): 57.
- [11] Beata K, Monika S, Katarzyna P, et al. Talanta, 2013, **112**: 73.
- [12] WU Y J, CHEN Y H, CAO X A, et al. Metallurgical Analysis(吴颖娟,陈永亨,曹小安等. 冶金分析), 2008, **28**(7): 18.
- [13] CHEN X Y, CAI Z Q, PAN Y B. Chinese Journal of Analytical Chemistry(陈翔宇,蔡朝晴,潘裕柏等. 分析化学), 2022, **50**(8): 1252.
- [14] Zheng P C, Luo Y J, Wang J M, et al. Microchemical Journal, 2022, **172**: 106883.
- [15] LU Q F, ZHU S W, YU J, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory(陆泉芳,朱淑雯,俞洁等. 分析试验室), 2019, **38**(3): 249.
- [16] Mezei P, Cserfalvi T, Kim H J, et al. The Analyst, 2001, **126**(5): 712.

Application of Solution Cathode Glow Discharge-Optical Emission Spectrometry for the Determination of Thallium in Industrial Wastewater

QIAO Zhiwei¹, QIAN Wanyou², YU Xiaoling¹, LUO Xiaolong¹,
CAO Bingwei^{*1}, WU Zan³, ZU Wenchuan^{*3}

(1. *Environmental Monitoring Centre of Jiangxi Province, Nanchang 330077;*

2. Yifeng Ecological Environment Bureau, Yichun 336300;

*3. Institute of Analysis and Testing, Beijing Academy of Science and Technology
(Beijing Center for Physical & Chemical Analysis), Beijing 100089)*

Abstract: A rapid and convenient method was established for the determination of Thallium in industrial wastewater using a home-made solution cathode glow discharger coupled with a portable optical fiber spectrometer. The conditions and parameters influencing the analytical sensitivity of thallium were optimized comprehensively, including the emission wavelength, the acidity of the cathode solution, the discharging current, etc. The results showed when 1.2% (V/V) HNO₃ was used as the medium, the best analytical performance could be obtained. The discharging current played crucial key on the analytical sensitivity. Under the optimized conditions, the limit of detection for thallium in wastewater was 0.98 µg/L, and the relative standard deviation based on 7 duplicate tests of 10 µg/L thallium standard solution was 4.8%. Thallium in real industrial wastewater samples were analyzed using this method. The spiked recoveries were within the range of 80.8%–116%. The results were in favorable agreement with the ICP-MS method, and only less than 1 min was needed for the analysis of a sample. The results showed that the method was simple and reliable, and it can satisfy the demands in the area of thallium detection in industrial wastewater discharging.

Keywords: Solution cathode glow discharge; Optical emission spectrometry; Industrial wastewater; Thallium