

分析测试

铜-铜试剂分离富集——电感耦合等离子体发射光谱法测定地下水中痕量汞

崔德松

(国土资源部东北矿产资源监督检测中心, 辽宁 沈阳 110032)

摘要: 利用 Cu(II) 与铜试剂 $[N(C_2H_5)_2CS_2Na \cdot 3H_2O]$ 反应生成螯合物沉淀的同时, 能将痕量 Hg(II) 共同沉淀出来的特性, 将 Hg(II) 分离富集, 用电感耦合等离子体光谱仪测定其含量。本方法采用去离子水加 Hg 标准溶液、Cu [表示 Hg(II) 和 Cu(II)] 和铜试剂 (DDTC) 进行实验, 分别加入不同量的 Cu 和 DDTC, 测定加入的 Hg 标准的含量, 最终确定最佳 Cu 和 DDTC 加入量。另外, 在测定时, 对分析线的选择、背景的扣除进行试验, 恰当处理。水溶液体积由 200 mL 浓缩至 5 mL, 富集 40 倍后, Hg 的最低检测浓度可达 $0.1 \mu\text{g/L}$, $RSD < 10\%$ ($n = 12$)。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱法; 汞; 铜; 铜试剂; 沉淀; 富集; 背景扣除

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)11-0090-03

Cu-DDTC separating and enriching: Determination of mercury in underground water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry

CUI De-song

(Northeast Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products,
The Ministry of Land and Resources, Shenyang 110032, China)

Abstract: Making use of the characteristic of depositing Hg(II) when Cu(II) reacts with DDTC $[N(C_2H_5)_2CS_2Na \cdot 3H_2O]$ and forms chelate compound in water, Hg(II) can be separated and enriched. Then the amount of Hg is detected by ICP-AES. In the paper the test is with deionized water, Hg standard solution, Cu [representing Cu(II) and Hg(II)] and DDTC. By adding different amount of Cu and DDTC, the added value of Hg standard is detected, and at last the fittest amount of Cu and DDTC are determined. Additionally, when Hg is determined, the suitable analyzing line is selected and background is deducted in out tests. The volume of water solution is condensed from 200 mL to 5 mL. After enriched 40 times, the lowest detecting concentration of Hg is $0.1 \mu\text{g/L}$, $RSD < 10\%$ ($n = 12$).

Key words: ICP-AES; Hg; Cu; DDTC; deposition; enrichment; deduction of background.

汞在大气、土壤、岩石、海洋、江河湖泊中分布极广, 汞有其两面性, 一方面其对人类的生产生活及科学研究有益, 另一方面汞及汞化合物具有毒性, 损害人的肝脏和神经系统, 对人体危害极大^[1]。汞是自然生态环境评价及现代环境地球化学研究的重要指标之一^[2-3]。汞在自然界中含量很低, 在江河湖海及地下水中更低, 测定较为困难。测定水中痕量汞的分析方法较少, 常用的有原子荧光法^[3-4]、双硫脲显色有机溶剂萃取比色法^[5]等, 未见电感耦合等离子体发射光谱法测定地下水中痕量汞的报道。这主要是由于仪器的灵敏度满足不了直接测定的要求, 只有富集后才可测定, 分离富集又不容易完全。虽然此种仪器具有灵敏度高、准确性好、线性范围宽、谱线丰富及多元素同时测定的优点^[6-7], 但要准确测定痕量 Hg, 需要富集完全。笔者根据 Hg、Cu 与

铜试剂共沉淀的特性(可使少至 $0.02 \mu\text{g}$ 汞离子从 1 L 水中沉淀出来)^[8], 从沉淀富集完全入手, 参照电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地下水中其他微量元素的地矿行业标准方法^[9], 设计实验方案, 反复试验, 确定 Cu 与铜试剂加入量, 选择谱线, 修正背景, 最终确定实验方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

美国 Thermo 公司 IRIS Intrepid II xsp 型等离子体发射光谱仪, TEVA 软件, 玻璃同心雾化器, 漩流雾室, 内嵌式 4 道蠕动泵。使用功率: 1 150 W; 雾化器压力: 26.0 psi; 辅助气流量 0.55 L/min; 蠕动泵转速: 110 r/min; 冲洗时间: 20 s; 积分时间: 15 s; 等离子火焰: 截取高度 15, 截取宽度 3; 背景扣除: TEVA

收稿日期: 2010-08-02

作者简介: 崔德松(1955-), 男, 大学, 高级工程师, 主要从事光谱分析应用和开发工作, 024-62572771, cudesong@sina.cn.

软件背景全部扣除模式。分析谱线 1 849 nm。

1.2 主要试剂

盐酸、硝酸均为优级纯;纯化氨水;去离子水(电阻率 18 MΩ·cm);甲基橙指示剂(1 g/L);硝酸-乙酸钠纤维素滤膜(直径 25 mm,孔径 0.8 μm,用前先用质量分数 20% 盐酸溶液浸泡一昼夜,再用去离子水漂洗至中性);Cu 工作溶液 ρ(Cu) = 5 μg/mL;铜试剂(DDTC)溶液 ρ(DDTC) = (100 g/L);(取 DDTC 10 g,加纯化氨水 8 mL,溶解后定容至 100 mL);过氧化氢(质量分数为 30%)。

2 分析步骤

2.1 样品的分离富集

(1) 取 pH < 2 的经盐酸酸化的地下水样 200 mL 于 250 mL 玻璃烧杯中。

(2) 加入甲基橙指示剂 2 滴,逐滴加入纯化氨水中和到指示剂刚变色(pH = 4)。

(3) 加入铜工作溶液 1 mL,加入铜试剂溶液 3 mL,用玻璃棒搅匀,再用纯化氨水调整至溶液 pH = 8。

(4) 放置 3 h,在玻璃抽滤器上垫好滤膜,将烧杯中溶液及沉淀倒入并过滤。

(5) 过滤毕,沉淀连同滤膜放回原烧杯中,用热硝酸溶液 5 mL 洗下残留在滤器上的沉淀,承接于原烧杯中。

(6) 加入过氧化氢 0.3 mL,温热溶解滤膜上的沉淀,滤膜用少许去离子水冲洗后弃去,将溶液在低温蒸发到 2 mL 左右,冷却。将制备溶液移入 10 mL 刻度比色管中,用去离子水定容至 5 mL,待测定。

2.2 样品的测定

标准曲线:以去离子水作为低点,Hg 质量浓度

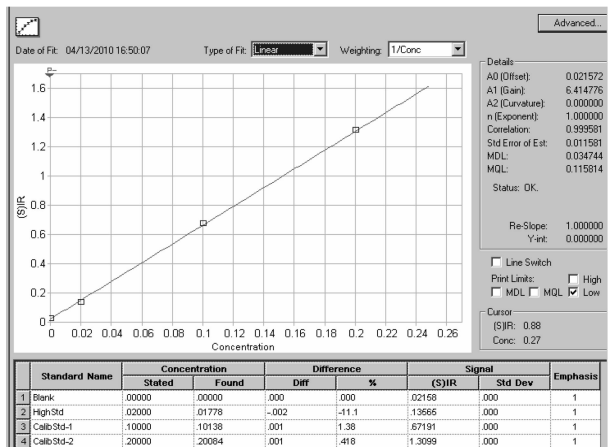


图 1 标准工作曲线

为 0.02、0.10、0.20 μg/mL 的溶液为 3 个高标绘制工作曲线(见图 1)。

根据选定仪器参数、工作条件、谱线波长进行测定,测定结果除以 40 即为实际测定值。

3 结果与讨论

3.1 配制 Hg 待测标准溶液

用去离子水加不同量的 Cu 和 DDTC 测定 Hg,以求其最佳值。用氨水调溶液 pH = 8,在 200 mL 去离子水中加 1 mL Hg,ρ(Hg) = 0.5 μg/mL,相当于 1 mL 去离子水中 ρ(Hg) = 0.5/200 = 0.0025 μg/mL。

3.2 DDTC 量对 Hg 测定值的影响

根据克当量相等和溶度积原理,在 3.1 小节中配制的溶液中加入过量 Cu 标准溶液 2 mL,ρ(Cu) = 1 μg/mL,逐级加入 DDTC 量,按前述分离富集法测定 Hg,测定值见表 1(按浓缩后 5 mL 体积计,标准值为 ρ(Hg) = 0.1 μg/mL,再除以 40 即为最终测定值)。

表 1 DDTC 量对 Hg 测定值的影响^①

| ρ(Hg)/μg·mL ⁻¹ | | | |
|---------------------------|--------|-------|--------|
| DDTC ^② | Hg | DDTC | Hg |
| 100 | 0.0781 | 3000 | 0.1004 |
| 200 | 0.0865 | 5000 | 0.0975 |
| 500 | 0.0924 | 10000 | 0.0942 |
| 1000 | 0.0957 | 20000 | 0.0868 |
| 2000 | 0.0986 | 30000 | 0.0821 |

注:①Cu 加入量为 2 μg/200 mL;②DDTC 为 200 mL 水中加入量。

从测定值可看出,当 DDTC 量为 3 000 μg 时,沉淀最完全,Hg 测定值与加入量符合。

3.3 Cu 量对 Hg 测定值的影响

在 3.1 小节中配制的溶液中加入 3 000 μg DDTC,逐级加入 Cu,测定 Hg,测定值见表 2。

表 2 Cu 量对 Hg 测定值的影响^①

| ρ(Hg)/μg·mL ⁻¹ | | | |
|---------------------------|--------|------|--------|
| Cu ^② | Hg | Cu | Hg |
| 0.1 | 0.0692 | 5.0 | 0.0997 |
| 0.2 | 0.0755 | 10.0 | 0.0981 |
| 0.5 | 0.0913 | 20.0 | 0.0938 |
| 1.0 | 0.0956 | 50 | 0.0843 |
| 2.0 | 0.0974 | 100 | 0.0761 |
| 3.0 | 0.0985 | 200 | 0.0714 |

注:①DDTC 加入量为 3 000 μg/200 mL;②Cu 为 200 mL 水中加入量。

从测定值可看出 Cu 量为 5 $\mu\text{g}/200\text{ mL}$ 时, Hg 的测定值与标准值相符。

最终选定在 200 mL 待测水中, 酸碱度 $\text{pH} = 8$, DDTC 加入量为 3 000 μg , Cu 加入量为 5 μg (若水中 Cu 质量浓度大于 $5/200 = 0.025\ \mu\text{g}/\text{mL}$, 则不必加 Cu, 但辽宁各地区地下水中 Cu 质量浓度大都在 $10^{-9}\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 左右, 低于 $0.025\ \mu\text{g}/\text{mL}$)。

3.4 分析线的选择

Hg 的常用分析线有 1 849 和 1 942 两条, 强度相同, 但 1 942 谱线两旁有 Sc 等元素较强干扰, 而 1 849 无干扰, 实际测试是 1 849 为好, 故选择 1 849 为分析线。

3.5 背景的扣除

在分析线背景位置左右有 Si、Ca、Na 的干扰, 右有 Al 的干扰, 经过对背景的不同处理方法, 采用左右背景全部扣除方式 (如图 2) 最为理想, 测定结果准确。

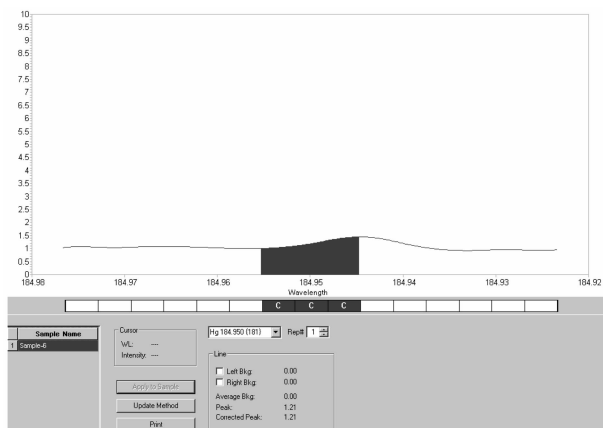


图2 背景的扣除

3.6 方法的检出限

以 12 份去离子水按本方法处理后作为空白溶液, 对其连续测定, 以 3 倍标准偏差计算方法检出限为 0.001 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (实际检出限为 $0.001/40 = 0.000025\ \mu\text{g}/\text{mL}$)。

3.7 精密度和准确度

按本方法对 Hg 的水样标准物质 GBW08603 的 Hg 标准溶液逐级稀释至 $\rho(\text{Hg}) = 2.5\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 和 $\rho(\text{Hg}) = 0.5\ \mu\text{g}/\text{mL}$, 各取 1 mL 分别加入 200 mL 去离子水中 (水样最后浓缩至 5 mL, 相当于稀释 5 倍, 即 $2.5/5 = 0.5\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 和 $0.5/5 = 0.1\ \mu\text{g}/\text{mL}$), 各取 12 份, 按本方法分离富集, 连续测定, 测定值与标准值相符, 精密度 (RSD) 小于 10%, 见表 3。

表3 精密度和准确度试验

| Hg 标准 溶液 | $\rho(\text{Hg})/\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ | | | RE/ % | RSD/ % |
|------------------|--|------------------------|--------|----------|-----------|
| | 标准值 | 测定值 | 平均值 | | |
| GBW08603 (稀释) | 0.1000 | 0.0962, 0.0942, 0.0989 | 0.0959 | -4.1 | 5.7 |
| | | 0.1154, 0.0955, 0.1051 | | | |
| | | 0.1011, 0.0971, 0.0940 | | | |
| | | 0.1078, 0.0956, 0.0974 | | | |
| GBW08603 (稀释) | 0.5000 | 0.5162, 0.4785, 0.4658 | 0.4971 | -2.9 | 4.1 |
| | | 0.4920, 0.5230, 0.5128 | | | |
| | | 0.4677, 0.5058, 0.5194 | | | |
| | | 0.5117, 0.4881, 0.4860 | | | |

4 结语

该实验方法是依据 Hg、Cu 与 DDTC 在氨性溶液中形成螯合物沉淀, 经实验选择最适当的 Cu 和 DDTC 量, 使 Hg 沉淀完全, 进而分离富集, 采用电感耦合等离子体光谱仪测定 (以去离子水中加 Hg 质量浓度为 $\rho(\text{Hg}) = 0.0025\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 为例)。在实际测试中, 最低可测定至 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。通过实验结果表明, 建立的铜-铜试剂分离富集——电感耦合等离子体发射光谱法测定地下水中痕量汞的方法准确度高, 易于掌握, 适用于各类地下水中痕量汞的测定。

参考文献

- [1] 陈焱, 李勇, 李长青. 巯基棉分离富集-原子荧光光谱法测定重晶石中痕量汞[J]. 岩矿测试, 2008(6): 431-434.
- [2] 李玉珍. 有害元素与人体健康[J]. 生命科学仪器, 2004(2): 6-8.
- [3] 叶家喻, 江宝林. 区域地球化学勘察样品分析方法[M]. 北京: 地质出版社, 2004: 114-117, 341-342.
- [4] 杨中涛, 毛振才. 硼氢化钾还原-无色散原子荧光测定化探样及水样中痕量汞[J]. 分析化学, 1986(6): 457.
- [5] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析: 第一分册[M]. 3版. 北京: 地质出版社, 1991: 519-521, 1037-1039.
- [6] 奇文启, 孙宗光. 等离子发射光谱仪的发展及其在环境监测中的应用[J]. 现代科学仪器, 1998(6): 32-35.
- [7] 何晋浙. ICP-AES 法在元素分析测试中的应用技术[J]. 浙江工业大学学报, 2006, 34(1): 539-540.
- [8] 武汉大学等五校. 分析化学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1979: 490-503.
- [9] 中国地质调查局. DZ/T 0064. 22—1993 地下水水质检验方法[S]. 北京: 中国地质调查局, 2007: 86-103. ■