

Atomic Absorption

作者：

魏攀

PerkinElmer, Inc.
Shanghai, China

PinAAcle 900H 石墨 炉原子吸收光谱仪预 富集法直接测定水中 的铊含量

前言

由于其毒性，铊被确认为是一种对环境有重要影响的元素。铊元素是目前毒性最高的重金属之一。可溶解铊盐的最低致死剂量：体重 70 千克的成年人为 0.7 到 1.1g，单位体重为 10mg/kg 到 15mg/kg¹。铊是一种可对多

器官造成不良影响和退行性改变的累积性毒物²。职业接触和环境污染是其威胁人类的主要途径。

自 1973 年以来，世界卫生组织就一直不鼓励将铊作为灭鼠剂和杀虫剂使用。但在上个世纪，铊却被广泛用于杀虫目的，时至今日，这一状况在一些不发达国家依然存在。³ 此外，铊在工业领域的应用非常广泛，多数用于专业电子设备，作为玻璃添加剂来提高玻璃折射率和密度，作为有机化合物合成的催化剂或中间体，以及沉浮分选矿物质所用高密度液体的一种组分。矿石加工作业的浸出环节是水中铊含量升高的主要原因。³

由于铊可接触人群产生不利健康影响，全球各类机构制定了大量的规范和指南。美国环境保护署 (U.S. EPA) 规定，饮用水中铊的最大污染浓度 (MCL) 为 0.002mg/L。⁴ 加拿大环境部长理事会 (CCME) 规定淡水中铊含量的指导值为 0.8µg/L。⁵ 环境健康危害评估办公室 (OEHHA) 规定饮用水中铊的公共健康目标 (PHG) 为 0.1µg/L。⁶ 在中国，饮用水和地表水中的铊含量限值低于 0.1µg/L。^{7,8} 根据饮用水中这一水平的铊含量估计的铊浓度，不会对每天消耗饮用水的人员在其寿命期间造成显著健康风险。⁶

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 可以成功测量这些水平下的铊含量，但这不仅需要很高的初始投资，也未能广泛普及。石墨炉原子吸收光谱仪 (GFAAS) 的初始投资较低，能广泛使用，经多年实践证明是一种成熟的技术；但是，用它直接分析时却无法满足不同检测限值的要求，所以经常需要用到预富集程序。例如，中国环境保护总局推荐使用的富集方法是通过铁在氨介质中的共沉淀方法来预富集。⁹ 但是，这种方法所需的预处理过程非常麻烦，要求很大的样本量 (500mL/ 样本)，速度很慢 (大约 24 小时 / 样本)，而且容易出现偏差。因此，测定水中超痕量铊所需的灵敏度高且可靠的方法依然是一个具有挑战性的难题。

为了满足验收性能标准，参考美国环境保护署 200.9 方法，在分析之前，通过将多个样品涂覆在石墨管平台上来预先富集。¹⁰ 研究人员开发了一种使用 GFAAS 直接分析各类水样品中超痕量铊的方法，无需样品预处理。凭借其优异的可复现性，这个方法的检测限值远低于传统预富集法，几乎可与 ICP-MS 相媲美。本文讨论了这种预富集程序及其方法验证。

实验

标准样品的制备和样品信息

在制备所有溶液的过程中，我们采用了 MiliQ-Element system (Millipore®, 美国马萨诸塞州米尔福德市) 的超纯去离子水。校准标样是由 1000 ppm 原液的一系列稀释液制成，各稀释液的最终浓度见表 1 所示。

选择石墨炉的基体改进剂时，必须考虑多种因素，包括与被分析物之间的潜在干扰和化学影响。研究表明，通常存在于各种类型水样品 (如废水、地表水、饮用水等) 中的氯，不使用基体改进剂情况下将抑制 90% 的铊信号，同时铊会形成挥发性氯化物，在原子化之前损失。在本研究中，我们选择 Pd/Mg 作为基体改进剂，它可将氯的抑制效应降低到不足 10%，因为铊可在灰化阶段转化为更加稳定的化合物。¹⁰

本研究使用了三种类型的水样品，即饮用水、地表水和废水。饮用水是从当地自来水中直接采集的，地表水是从城市河流 (与中国江苏省境内的苏州大运河相通) 采集而来，废水则来自于排放到废水处理厂之前的玻璃厂污水。这些样品代表一系列不同基体和溶解固体，被选择用于测试本方法的有效性。所有样品由中国江苏省苏州市环境监测站提供。

方法验证

根据最严苛的规范，水中允许的最高铊含量为 0.1µg/L。^{6,8} 为了更好地模拟水样品中铊的实际含量，我们将 GSB07-1978-2005 环境标准材料 206705 号铊水质标样 (水中的铊含量，中国北京环境保护部环境标准材料院) 稀释 320 倍，获得铊浓度低于 0.1 µg/L 的样品用于方法验证。在质控样品中，将 1000 ppm 的铊标样 (中国北京有色金属研究总院) 进行稀释。

仪器条件

测量采用 PerkinElmer PinAAcle™ 900H 原子吸收光谱仪 (Shelton, Connecticut, USA) 完成。这台光谱仪配备一台 AS900 自动采样器，可通过向石墨管进行多次进样来轻松实现富集功能。采用一台 PerkinElmer System 2 无电极放电灯作为光源，在所有测量过程中使用标准 HGA 石墨管。仪器设置和石墨炉温度程序见表 1 和表 2。

如表 2 所示，石墨炉程序中包含两个干燥步骤。在两次注入期间，需要将样品蒸发干燥，从而样品可以预富集在石墨管中。五次注入完成以后，再运行石墨炉程序的最后三个步骤。序列的设置由 Syngistix™ 原子吸收光谱软件控制，点击“分析”按钮后，可自动完成，无需用户干预。

表 1: PinAAcle 900 H 原子吸收光谱仪仪器设置

参数	值
波长 (nm)	276.79
狭缝	0.7
灯类型	无电极放电灯
积分时间 (s)	5
信号测量	峰面积
校准标样 (µg/L)	0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5
样品体积 (µL)	40
每个样品注入次数	5

表 2. PinAAcle 900H 光谱仪测量水中铈含量优化后石墨炉程序

步骤		温度 (°C)	升温时间 (s)	维持时间 (s)	内部流量 (mL/min)	气体类型
1	干燥	120	5	30	250	正常
2	干燥	140	15	50	250	正常
3	灰化	600	10	20	250	正常
4	原子化	1300	0	4	0	正常
5	清除	2600	1	5	250	正常

结果与讨论

根据 HJ 748-2015 规定的共沉淀富集法，每个样品需要至少 24 小时的人工预处理。而利用新开发的多次注入法，每个样品只需要 15 分钟，整个过程完全自动化。

校准曲线是利用 AS900 自动采样器对浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 的铈原液进行在线自动稀释和多次注入完成的。如图 1 所示，校准曲线的线性非常好，相关系数大于 0.999。利用优化的石墨炉程序，在叠加的谱图（图 2）中可以看到所获得的标准标样和样品的谱峰对称，而且出峰时间保持一致，表明获得良好的谱图以及无明显基体干扰。

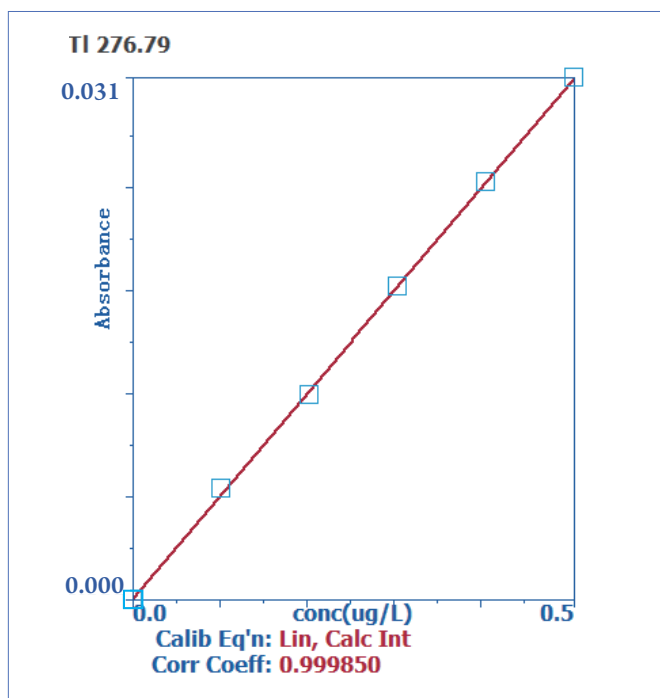


图 1: 铈含量校准曲线

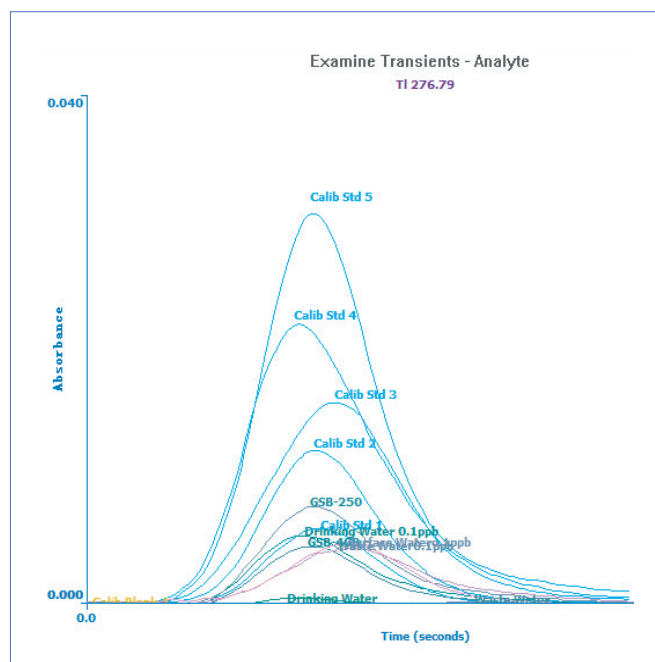


图 2 校准标样与样品中铈的谱峰重叠

为了评价该方法的稳定性，我们将每份标样测量了四次。表 3 显示了每次测量的吸收值。这些数据体现了良好的重现性，表明多次注入在线富集法是完全可重现的。

表 3. 校准标样的重复测定品的吸光度

重复测定 ($\mu\text{g/L}$)	1 (Abs)	2 (Abs)	3 (Abs)	4 (Abs)	标准偏差	相对标准偏差 %
0.1	0.0067	0.0065	0.0058	0.0062	0.00039	6.2
0.2	0.0122	0.0122	0.0118	0.0121	0.00019	1.6
0.3	0.0184	0.0188	0.0187	0.0188	0.00019	1.0
0.4	0.0247	0.0250	0.0241	0.0246	0.00037	1.5
0.5	0.0309	0.0312	0.0307	0.0309	0.00021	0.7

我们通过质量控制 (QC) 检查—校准标样之后立即分析质控样品—和分析环境参考标准物质 (ERM) 来确保该方法的有效性。QC 标准样品能保证良好的回收率, 变动范围不超过 10%, 可以满足监管机构通常的要求。高度一致的认证值和测量值证明了本方法的准确度 (表 4)。

表 4. ERM 和 QC 回收率研究结果

QC/ERM	认证值 (µg/L)	测量值 (µg/L)	回收率 %
QC #1 (µg/L)	0.1	0.104	104
QC #2 (µg/L)	0.5	0.500	100
GSB07-1978-2005	25.7 ± 1.6	25.14	98
206705 铊标样	0.080 ± 0.005 (稀释 320 倍)	0.079 (稀释 320 倍)	-

基于十一份 0.2% HNO₃ 重复测试的标准偏差计算方法检测限值 (MDL) (表 5)。与 GFAAS 直接分析法和 GAFFS 共沉淀预富集分析法相比, 这个新方法的检测限值更低, 接近 ICP-MS 的水平。所获得的检测限值表明了 PinAAcle 900H 原子吸收光谱仪测量水样品中超痕量铊的能力。

利用所确定的方法的准确性, 我们分析了三种不同的水样品。结果 (表 6) 表明所有样品中的铊含量都低于方法检测限值。添加 0.1 µg/L 铊之后, 每份样品的回收率范围是 90-98%, 表明富集过程没有导致样品损失, 而且说明该方法的准确性很高。

表 5. 不同方法之间的检测限值对比

方法	检测限值 (3σ, µg/L)
本研究	0.014
通过 GFAAS 共沉淀分析富集 ⁹	0.03
GFAAS 直接分析 ⁹	0.83
ICP-MS ¹¹	0.01

表 6. 利用 GFAAS 通过共沉淀法对水样品铊含量进行的分析

未知样品	结果 (µg/L)	加标 (µg/L)	加标回收率 %
饮用水	< 方法检测限值	0.1	98
地表水	< 方法检测限值	0.1	90
废水	< 方法检测限值	0.1	96

结论

利用 PinAAcle 900H 原子吸收光谱仪与 Syngistix for AA 软件的组合, 本文描述了一种测定水样品中超痕量铊的准确和可靠的样品富集方法。作为美国环境保护署 200.9 方法中针对多次注入石墨管样品预富集描述的标准方法, 与 HJ 748-2015^[9] 中的沉淀富集法对比, 新开发的方将预处理时间从 24 小时缩短到 15 分钟, 从而简化了分析过程, 并提高了样品吞吐量。该方法具备更低的检测限值, 良好的重现性, 而且多次注入不会导致样品损失。ERM 和 QC 样品中被分析物的已确定值证明该方法的结果具有良好一致性。这个方法能满足全球很多关于水质控制的规范, 用于检测饮用水、地表水和废水中的超痕量铊。

参考文献

1. Moeschlin S. Thallium poisoning. Clin Toxicol 1980; 17:133-146.
2. Cvjetko P, et al. Thallium Toxicity in Humans. Arh Hig Rada Toksikol 2010; 61:111-119.
3. Galvan-Arzate S, Santamaria A. Thallium toxicity. Toxicol Lett 1998; 99:1-13.
4. US Environmental Protection Agency (US EPA). National Primary Drinking Water Regulations.
5. Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: Thallium.
6. Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA). Thallium Public Health Goal.
7. Ministry of Health of PRC. GB 5749-2006 Standards for Drinking Water Quality.
8. State Environmental Protection Administration of China (SEPA). GB 3838-2002 Environmental Quality Standards for Surface Water.
9. State Environmental Protection Administration of China (SEPA). HJ 748-2015 Water quality-Determination of Thallium-GFAA.
10. US Environmental Protection Agency (US EPA). Method 200.9 Determination of Trace Elements by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption.
11. State Environmental Protection Administration of China (SEPA). HJ 700-2014 Water quality-Determination of 65 elements-Inductively coupled plasma-mass spectrometry.

仪器选择

型号	部件号
PinAAcle 900H 火焰 / 石墨炉组合原子吸收光谱仪	N3200073 (带 TubeView™ 石墨炉摄像头) N3200075 (无 TubeView™ 石墨炉摄像头)
Syngistix for AA 软件组件 (标准版)	N1010302

所使用的耗材

组件	部件号
1% Pd(NO ₃) ₂ 基体改进剂溶液	B0190635
1% Mg(NO ₃) ₂ 基体改进剂溶液	B0190634
自动进样器采样杯, 1.5 mL, 聚丙烯	B3001262 (5 件装) B3001264 (20 件装) N9300651 (40 件装)
自动进样器采样杯, 1.5 mL, 聚丙烯	B0087056 (1000 件装)
自动进样器采样杯, 7 mL, 聚丙烯	B3001567 (100 件装)
1000 ppm 铊标样, 溶解于 2% HNO ₃	N9300170 (125 mL) N9300158 (500 mL)
铊无电极放电灯	N3050183
无电极放电灯驱动组件	03030997

珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司
地址: 上海张江高科技园区张衡路1670号
邮编: 201203
电话: 021-60645888
传真: 021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取我们全球办公室的完整列表, 请访问 www.perkinelmer.com/ContactUs

©2018, PerkinElmer, Inc. 版权所有。保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。所有其他商标均为其各自所有者的财产。所有解释权归 PerkinElmer。