

旋转薄膜蒸发器蒸馏富集-感耦等离子体原子发射光谱法 同时测定水中微量元素

柳少锋^① 董文霞 赵连荣

大庆石化总厂环保处 163714

摘要 介绍了旋转薄膜蒸发器蒸馏富集水样中微量元素的原理及使用方法;对用感耦等离子体原子发射光谱测定微量 Cd、Co、Cu、Cr、Ni、Pb、Ti、V 和 Y 时,元素间的干扰问题进行了讨论。各待测元素微克级标准加入回收率为 90%~108%,测定饮用水样的 RSD($n=5$)为 0.66%~8.91%。

关键词 感耦等离子体原子发射光谱(ICP-AES) 旋转薄膜蒸发器 微量元素 水分析

感耦等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)以其测量精度高、线性范围宽、多元素同时测定等优点,广泛地应用于分析领域。在水分析中,Na、K、Mg、Ca、Fe 等主、次量元素可直接测定,但一些痕量元素则不能直接分析,必须与适当的预富集手段结合才能满足 ICP-AES 的测定下限。

本文利用有机物分析中常用的富集工具——旋转薄膜蒸发器^[1]浓缩水样,该蒸发器具有加热均匀、负压蒸发、污染小等特点,能使水样在短时间(30~40min)内浓缩数十倍至数百倍(比一般方法缩短时间一倍左右)。经浓缩后的样品不存在分子吸收干扰和粘度引起的物理干扰,但被浓缩的样品中含有大量的 Na、Ca、Mg、Al 和 Si。实验研究发现^[2],大量的 Mg 对 Cr 有严重的谱峰重叠干扰,Mg、Al 和 Ca 分别对 V、Pb 和 Y 有不同程度的光谱覆盖作用(背景干扰),而 Cd、Co、Ni、Cu 和 Ti 不受任何干扰。所拟方法实际测定中,在标液中添加适量 Mg 以抵消重叠光谱干扰,用动态背景校正法有效地扣除光谱覆盖作用。实验结果表明,回收率和精密度令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

1.1.1 仪器装置

Shimadzu ICPV-1015 型发射光谱仪(日本岛津公司),主要技术性能:ICP 频率 27.12MHz;光栅刻数 2160 条/mm;倒线色散率 0.4nm/mm;固定通道 48 个(实际安装 27 个)。CROSS-FLOW 型雾化器。

旋转薄膜蒸发器(天津玻璃仪器厂制)。

1.1.2 工作条件

输出功率 1.2kW;
载气流量(Ar) 1.0L/min;
冷却气流量(Ar) 15L/min;
等离子气流量(Ar) 1.2L/min;
观察高度 15mm;
试样提升量 2.8ml/min。

1.1.3 元素测定谱线

各元素选用的测定谱线见表 1。

1.2 标准溶液

按常规手续配制 Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Ti、V、Y 和 Pb 9 种元素的标准储备液,浓度均为 1mg/L,1mol/L HCl 介质(Ti 为 0.5mol/L H₂SO₄介质)。

① 柳少锋 男,助理工程师,光谱分析专业。

9 种元素的混合标准溶液(等浓度),由标准储备液配制而成。浓度分别为 1mg/L 和 0.1mg/L(标液中均含 5%的 HNO₃),做标准曲线用。

表 1 待测元素谱线波长

元素	$\lambda(\text{nm})$	元素	$\lambda(\text{nm})$
Cd	I 226.5	Pb	I 220.4
Co	I 228.6	Ti	I 334.9
Cr	I 267.7	V	I 311.1
Cu	I 324.7	Y	I 371.0
Ni	I 231.6		

1.3 旋转薄膜蒸发器作用原理及使用
旋转薄膜蒸发器如下图所示。

蒸馏烧瓶分 500ml 和 250ml 等规格,带磨口,可由夹子固定在玻璃旋转轴下端。

马达联动轴:由马达控制,转速可调节,轴心内可固定玻璃旋转管,可调节角度。

可升降支架台:用于支承整个蒸发器,可升降。

冷凝器:固定在与可升降支架台成一体的马达联动轴外圈,可拆卸,为双层冷凝型,上端有一管口与抽气瓶联接,以形成负压;下端有一冷凝液出口(磨口),使用时用夹子固定带磨口的圆底烧瓶以收取冷凝液。

旋转薄膜蒸发器安装好后,蒸馏烧瓶内腔和冷凝器内通过玻璃旋转管形成一密闭联通体,冷凝器顶部的一接口与抽气管相联,可使整个内腔形成负压,当蒸馏烧瓶内水样沸腾时,打开马达,玻璃旋转管及蒸馏烧瓶开始旋转,蒸馏烧瓶内形成水薄膜,可快速蒸发,蒸汽迅速抽到冷凝器内冷却,冷凝液进入圆底烧瓶。

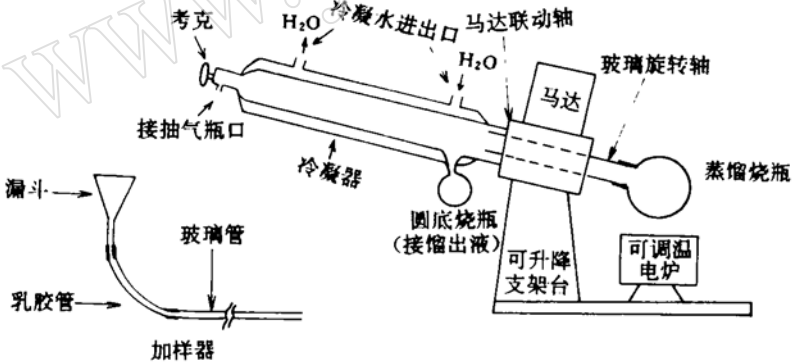


图 旋转薄膜蒸发器装置示意

1.4 水样分析

取水样 1000ml,加 1ml 浓 HNO₃,清洁水样可直接进行浓缩,对含有机物及悬浮物的水样,先加热沸腾至出现絮状物,过滤,然后将水样加入到蒸馏烧瓶内(水样占整个烧瓶体积 1/2 即可)。安装到旋转管上,用夹子固定好,于 0~1000 W 可控温电炉直接加热浓缩,当水样蒸至烧瓶体积的 1/5 时取下冷凝器顶部的考克,把加样器的玻璃管插入冷凝

器至蒸馏烧瓶内(一定要伸到瓶内),再把水样加入蒸馏烧瓶,然后取出加样器,拧上考克,继续蒸馏,这样反复几次,至水样全部加完。当蒸到约 100ml 时,将电炉调到最低档,继续蒸至约 5ml,取下冷却。转移到 20ml 比色管中,用 0.5% HNO₃ 洗蒸馏烧瓶数次,洗出液倒入比色管中,定容,此时溶液富集倍数为 50。

富集样品用 ICP-AES 一次完成测定(包

括需扣背景的元素)。水 体 中 9 种 微 量 元 素 的 同 时 测 定。

2 结果与讨论

2.1 光谱干扰及校正方法

根据大庆地区自然水体情况,选择浓缩 50 倍。被浓缩的水样中,高含量元素的浓度 (mg/L):Ca 1000~2000,Mg 500~1000,Al 1~50, Si 400~2000,Na 5000~5×10⁵。其它元素含量均低于 10mg/L,对测定影响不大。以上各元素对待测元素产生的光谱干扰情况如下:

① 通过光谱扫描轮廓图发现,标液中 1000mg/L Mg 在 Cr 267.72nm 处有一小峰,其强度几乎相当于 1mg/L Cr 产生的峰值。采用基体匹配法,即在做标准曲线的标准样品中加入相当量的 Mg 消除其干扰。另外,Mg 对 V 产生背景干扰,可采用动态背景校正法加以扣除。

② 用 50mg/L 的 Al 标液绘制对各元素扫描轮廓图,发现其仅对 Pb 220.4nm 有一定的光谱覆盖干扰,用动态背景校正法扣除。

③ 用 2000mg/L 的 Ca 标液进行干扰实验,发现仅对 Y 371.0nm 有光谱覆盖干扰,用动态背景校正法扣除。

④ 实验还证明,5~500g/L 的 Na 和较高含量的 Si 对各元素的测定几乎无影响,可不予以考虑。

2.2 方法可靠性

2.2.1 准确度实验

采集 1000ml 生活饮用水,加入 10mg/L 的 9 种元素混合标液 0.5ml(相当各元素加入量 5μg),按实验步骤进行回收率实验,结果见表 2。

2.2.2 精密度实验及检出限

对饮用水样品按实验步骤进行 5 次重复测定,求得方法的 RSD 值;按 3σ 计算各元素的检出限均列于表 3。由回收率和精密度实验结果可知,该法是可行的,适用于各种自然

表 2 标准加入回收实验结果

元素	测得值(μg)		回收率 (%)
	试样+标准	试样	
Cd	6.91	2.30	92.2
	7.18	2.04	103
	6.97	2.14	96.6
Co	6.57	1.98	91.8
	6.61	1.84	95.4
	7.20	1.81	108
Cu	13.48	8.60	97.6
	13.55	8.54	100.2
Cr	13.60	8.68	98.4
	15.33	10.78	91.0
	15.53	11.03	90.0
	15.95	11.40	91.0
Ni	7.33	2.78	91.0
	7.63	2.84	95.8
	7.44	2.37	101.4
Pb	7.91	3.41	90.0
	7.78	3.15	92.6
Ti	7.96	3.39	91.4
	7.41	2.26	103
	7.99	3.02	99.4
V	7.28	2.17	102.2
	7.39	2.66	94.6
	7.50	2.87	92.6
	7.34	2.69	93.0
Y	5.68	0.94	94.8
	5.72	1.11	92.2
	6.10	0.73	107.4

表 3 精密度实验结果及检出限

元素	检出限 (μg/L)	测定限 (μg/L)	$\bar{x}$ (μg/L)	RSD (%) ,n=5
Cd	5.7	30.0	2.15	4.45
Co	5.8	60.0	1.88	4.09
Cu	5.4	51.2	8.60	0.66
Cr	3.1	50.1	11.03	2.27
Ni	10.0	100.7	2.64	7.95
Pb	117	390	(3.31)	3.62
Ti	0.96	34.7	2.46	4.38
V	10.0	50.0	2.71	3.87
Y	0.46	10.0	0.91	8.91

3 参考文献

- 1 不破敬一郎,等主编.王小如,李玉珍译. ICP 发射光谱分析.北京:化学工业出版社,1987.103.
- 2 Winge R K, Peterson V J, Fassel V A. Inductively Cou-

pled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy: Prominent Lines. *Applied Spectrosc.* 1979,33(3):206.

(收稿日期:1993-07-23,修回日期:1994-03-01)

Concentration and Simultaneous Determination of Trace Elements in Water by Rotating Vaporizer-ICP-AES

Liu Shaofeng, Dong Wenxia, Zhao Lianrong

(Department of Environmental Protection, Daqing Petro-Chemical Complex, 163714)

A method for concentration and determination of trace elements in water sample is presented. The sketch of rotating vaporizer and its operation are given and relevant spectral interferences are discussed. Recoveries at microgram level are between 90%~108% and the RSD($n=5$) of analytical results in drinking water are in the range of 0.66%~8.91%.

Key words: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), rotating vaporizer, trace element, water analysis

《地质实验室》征订启事 1995年(第11卷)(双月刊)

《地质实验室》是经国家科委批准、由地矿部科技司主办、地矿部各省测试中心协办的综合性科技期刊。1985年创刊。本刊宗旨是面向全国地矿行业各部委各级各类实验室。常设栏目有岩矿与环境化学分析,岩石矿物研究,非金属矿物化性能测试及开发利用,地质实验通讯等;同时,不定期地开辟综合评述,同位素分析,选矿工艺,金银珠宝首饰检测,地矿标准物质研制,分析质量监控,科技产品信息等栏目,力求体现全国地矿行业实验工作的科学技术现状和发展水平。本刊内容丰富,注重实用价值和社会效益,适合于地矿、冶金、核工业、化工、建材、石油、煤炭、水利、轻工、环保、商检及大专院校、科研院所等各行各业有关科技实验人员阅读。

《地质实验室》为国内外公开发行人物。国内统一刊号 CN 61-1152/p,国际标准刊号 ISSN 1001-1870。本刊为双月刊逢双月出版,国内定价 3.00 元/期,全年 18.00 元。由编辑部自办发行。1995 年参加全国非邮发报刊联合征订,同时向国外发行。

《地质实验室》编辑部地址:西安市雁塔路北段 70 号 邮编:710054 联系人:向一毅 开户银行:西安市建设银行南郊支行 帐号:563026110173 邮汇、银汇信汇均可。邮汇请寄本刊编辑部。补购存书及过期刊物,请与本刊编辑部联系。