



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108181410 A

(43)申请公布日 2018.06.19

(21)申请号 201810050480.0

(22)申请日 2018.01.18

(71)申请人 中国科学院地球化学研究所
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72)发明人 肖青相 肖唐付 宁增平

(74)专利代理机构 贵阳春秋知识产权代理事务
所(普通合伙) 52109

代理人 杨云

(51) Int. Cl.

G01N 30/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

固相萃取分离水溶液中一价铊和三价铊的方法

(57)摘要

本发明公开了一种固相萃取分离水溶液中一价铊和三价铊的方法,属于铊的价态分离方法。其方法是向水溶液样品中加入DTPA,超纯水润洗固相萃取柱,按 $V \leq 1.2 \times V_{SZ} / (ax+by+cz + \dots)$ 的用量将DTPA水溶液样品注入固相萃取柱,控制流速 $\leq 1 \text{ ml/min}$,收集淋洗液;超纯水清洗固相萃取柱,收集清洗液;合并淋洗液和清洗液,从而分离出 Tl^+ ;用 $0.1M \text{ HCl}+5\%SO_2$ 的溶液洗脱固相萃取柱,控制流速 $\leq 1 \text{ ml/min}$,收集并加热洗脱液除去 SO_2 和 HCl ,定容至一定体积,从而分离出 Tl^{3+} 。本发明方法可将水体中的 Tl^+ 和 Tl^{3+} 实现100%分离,是一种基于固相萃取技术分离水溶液中一价铊和三价铊的方法。

1. 一种固相萃取分离水溶液中一价铊和三价铊的方法,其特征在于方法如下:

1) 向pH=1~7的水溶液样品中加入DTPA,得DTPA水溶液样品,低温避光保存备用;保证每50毫升水样中含DTPA 0.1克;

2) 用超纯水润洗装有AG1-X8树脂的固相萃取柱,所述超纯水用量为所述AG1-X8树脂的5倍量体积;

3) 按 ≤ 1 ml/min的流速将所述DTPA水溶液样品注入经过润洗的固相萃取柱,收集淋洗液;DTPA水溶液样品的注入量 $V \leq 1.2 \times V_{sz} / (ax+by+cz+\dots)$, V_{sz} 为所述AG1-X8树脂的体积, a 、 b 、 c 为DTPA水溶液样品主要阴离子浓度, x 、 y 、 z 为对应阴离子的价态;

4) 用超纯水清洗经过淋洗的固相萃取柱,收集清洗液;所述超纯水用量为AG1-X8树脂的10倍量体积;

5) 合并所述淋洗液和所述清洗液;

6) 按 ≤ 1 ml/min的流速将洗脱溶液注入经过清洗的固相萃取柱,收集洗脱液;该洗脱溶液用量为AG1-X8树脂的15倍量体积,所述洗脱溶液由100毫升0.1M HCl中溶入5克SO₂的气体配制而成;

7) 加热所述洗脱液,定容至AG1-X8树脂的10倍量体积。

2. 根据权利要求1所述的固相萃取分离水溶液中一价铊和三价铊的方法,其特征在于:所述水溶液样品是含有铊的水体,或者是含有铊的土壤、植物或矿石的浸提液。

固相萃取分离水溶液中一价铊和三价铊的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种价态铊的分离方法,尤其涉及一种水溶液中一价铊和三价铊的分离方法。

背景技术

[0002] 铊是一种剧毒微量元素,广泛分布在各种硫化物中。无论是煤矿还是有金属矿产,都含有较多的含铊或富铊硫化物。另一方面,Tl是一种典型分散元素,在地壳中分布虽广,但含量极低,丰度值仅为 $0.75\mu\text{g/g}$ 。近年来,随着煤矿和有色金属等含/富铊等矿产资源的开发利用等人类活动的日益加强,表生环境介质(如土壤、水体等)中的Tl含量持续增加,Tl污染问题日益凸显。铊污染防治已然成为不容忽视的严峻环境问题。因此亟需查明表生环境介质中Tl的分布特征,揭示Tl的迁移、转化和归宿的地球化学行为及过程规律。然而Tl是一种变价元素,在自然环境中通常以 Tl^+ 和 Tl^{3+} 两种氧化状态存在,且不同价态之间的毒性、迁移性质和生物活性等均有较大差别。例如:对水藻的毒理实验表明三价铊(Tl^{3+})的毒性是一价铊(Tl^+)的50000倍。一般地,环境中的Tl主要以 Tl^+ 存在, Tl^{3+} 极易被还原为 Tl^+ 。但已有研究证实在水和植物中仍然存在一定比例的 Tl^{3+} ;另外,矿石以及各种固废中也广泛存在 Tl^{3+} 。因此,如何萃取、分离和保存不同价态Tl已成为深入认识表生环境中Tl地球化学行为及其地球化学循环过程的关键。

[0003] 由于 Tl^{3+} 的还原电位很高(+1.26V),在含Tl样品的保存和价态分离过程中, Tl^{3+} 很容易被还原为 Tl^+ ;因此通常需要加入稳定剂,使 Tl^{3+} 与稳定剂形成稳定的络合物,以抑制 Tl^{3+} 的还原。最常用的稳定剂有氯离子、EDTA和DDTC,但它们均存在一定的局限性或劣势。如氯离子与 Tl^{3+} 形成稳定的络合物需要很高的氯离子浓度,而且其形成的络合物稳定性较差,因此不适合作为 Tl^{3+} 的稳定剂;EDTA与 Tl^{3+} 的复合物没有DTPA与 Tl^{3+} 的复合物稳定,而且EDTA是否会与 Tl^+ 形成络合物也缺乏相应的研究证实;DDTC与 Tl^{3+} 的复合物有着最高的稳定常数,但由于其络合物是固体状态,较难解离,不适合铊的化学形态分析。因此,相对于上述稳定剂,DTPA是铊的价态分离中最理想的稳定剂,仅需较低浓度的DTPA即可对 Tl^{3+} 进行有效保存,不受稀释、浓缩等步骤的影响;而且DTPA不与 Tl^+ 形成络合物,适用于 Tl^{3+} 的保存。

[0004] 目前铊的分离技术主要集中在在线检测的色谱技术。该技术不仅需要昂贵的实验设备和严格的实验条件控制,而且也无法对低含量的铊进行预富集,很难进行广泛推广。固相萃取分离技术,因操作简单、所需设备和试剂易于获取、可完成样品的富集与净化、重现性好和易于野外现场进行操作等优点,是最理想的铊的价态分离技术。前人曾利用装填涂有8-羟基喹啉的氧化铝吸附剂制作的微柱,在乙二胺四乙酸(EDTA)存在时选择吸附 Tl^+ ,用 $0.5\text{ mL } 1\text{ mol/L}$ 硫代硫酸钠洗脱,实现了水样中一价和三价Tl的分离。然而该方法所使用的氧化铝具有同时吸附阴离子和阳离子的性质,因此利用氧化铝对铊进行价态分离存在较大的不确定因素;而且其洗脱剂硫代硫酸钠会与酸形成沉淀,不适合在ICP-MS上进行测试。也有用氯离子作为掩蔽剂,利用阳离子交换树脂在优化条件下选择性吸附 Tl^{3+} ,实现了Tl的价态分离;但该方法需要严格控制pH,即使用氯离子作为掩蔽剂,效果也不理想。因此,探寻

一种稳定、可靠和易行的基于固相萃取的铊的价态分离技术尤为重要。

发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的上述缺陷,本发明旨在固相萃取分离水溶液中一价铊和三价铊的方法。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

1) 向pH=1~7的水溶液样品中加入DTPA,得DTPA水溶液样品,低温避光保存备用;保证每50毫升水样中含DTPA 0.1克;

2) 用超纯水润洗装有AG1-X8树脂的固相萃取柱,所述超纯水用量为所述AG1-X8树脂的5倍量体积;

3) 按 ≤ 1 ml/min的流速将所述DTPA水溶液样品注入经过润洗的固相萃取柱,收集淋洗液;DTPA水溶液样品的注入量 $V \leq 1.2 \times V_{sz} / (ax+by+cz+\dots)$, V_{sz} 为所述AG1-X8树脂的体积, a 、 b 、 c 为DTPA水溶液样品主要阴离子浓度, x 、 y 、 z 为对应阴离子的价态;

4) 用超纯水清洗经过淋洗的固相萃取柱,收集清洗液;所述超纯水用量为AG1-X8树脂的10倍量体积;

5) 合并所述淋洗液和所述清洗液;

6) 按 ≤ 1 ml/min的流速将洗脱溶液注入经过清洗的固相萃取柱,收集洗脱液;该洗脱溶液用量为AG1-X8树脂的15倍量体积,所述洗脱溶液由100毫升0.1M HCl中溶入5克SO₂的气体配制而成;

7) 加热所述洗脱液,定容至AG1-X8树脂的10倍量体积。

[0007] 上述技术方案中所述水溶液样品是含有铊的水体,或者是含有铊的土壤、植物或矿石的浸提液。

[0008] 与现有技术比较,本发明由于采用了上述技术方案,在水样中加入了DTPA作为稳定剂,水样中的三价铊(Tl³⁺)与DTPA形成阴离子络合物[Tl-DTPA]²⁻,而一价铊(Tl⁺)不与DTPA形成络合物;因此利用阴离子树脂AG1-X8即可选择性地吸附水中的三价铊,然后经洗脱即可实现水体中Tl⁺与Tl³⁺的分离。本发明方法具有Tl⁺和Tl³⁺的分离效果好、所需设备和装置易于获取、工艺流程操作简单、抵抗其他离子的干扰能力强、pH适用范围广等优点,可以用于各种污染水体以及土壤、植物、矿石等各种固体样品浸提液中不同价态铊的有效分离。

[0009] 实验证明,采用本发明方法对仅含Tl⁺的水溶液样品进行分离时,Tl⁺和Tl³⁺的回收率分别为 $100.2 \pm 1.3\%$ 和 $0.19 \pm 0.05\%$ (重复次数 $n \geq 3$);对仅含Tl³⁺的水溶液样品进行分离时,Tl⁺和Tl³⁺的回收率分别为 $0.24 \pm 0.08\%$ 和 $101.2 \pm 1.1\%$ (重复次数 $n \geq 3$)。当水溶液样品中Tl⁺和Tl³⁺的浓度比分别为1、10、50、100时,Tl⁺和Tl³⁺的回收率分别为 $100.7 \pm 0.4\%$ ~ $102.8 \pm 3.7\%$ 和 $99.4 \pm 1.2\%$ ~ $105.6 \pm 2.4\%$ (重复次数 $n \geq 3$)。

[0010] 以下是将标准样品Tl⁺和Tl³⁺加入取自于实际生产或自然环境中的废水A、B中(表1为两个含Tl废水中主要离子含量特征)。

[0011] 表1:废水A和B主要离子含量(mg/L)

样品	Mn	Zn	Cd	Tl	Pb	Fe	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
A	2445	5277	52	0.14	0.9	73	105	21681

B	0.95	0.4	<0.1	0.07	<0.1	116	0.87	1283
---	------	-----	------	------	------	-----	------	------

实验证明,采用本发明方法也能对天然废水中的 Tl^{+} 和 Tl^{3+} 进行有效分离, Tl^{+} 和 Tl^{3+} 的回收率分别为 $100.06 \pm 2.16\%$ 和 $101.37 \pm 2.38\%$ 。

具体实施方式

[0012] 下面结合具体的实施例对本发明作进一步说明:

1) 向pH=1~7的50毫升水溶液样品中加入0.1克DTPA,得DTPA水溶液样品,低温避光保存备用;

2) 取1毫升AG1-X8树脂置于装有滤膜的固相萃取柱中、盖上另一片滤膜,用5毫升超纯水润洗固相萃取柱;

3) 按 ≤ 1 ml/min的流速将所述DTPA水溶液样品注入经过润洗的固相萃取柱,收集淋洗液;DTPA水溶液样品的注入量 $V \leq 1.2 / (ax+by+cz+\dots)$, a、b、c为溶液中主要阴离子浓度, x、y、z为对应阴离子的价态;

4) 用10毫升超纯水清洗步骤3)中的固相萃取柱,收集清洗液;

5) 合并所述淋洗液和所述清洗液,储存以备分析 Tl^{+} ;

6) 将15毫升洗脱溶液注入步骤4)中的固相萃取柱,控制流速 ≤ 1 ml/min,收集洗脱液;该洗脱溶液由100毫升0.1M HCl中溶入5克 SO_2 气体配制而成;

7) 加热所述洗脱液,蒸发掉 SO_2 和HCl,定容至10毫升;储存以备分析 Tl^{3+} 。

[0013] 上述实施例中的所述水溶液样品可以是含有铊的水体,也可以是含有铊的土壤、植物或矿石的浸提液。