

石墨炉原子吸收法测定环境空气中的锡

潘海燕¹, 秦 玮²

(1. 淮安市环境监测中心站, 江苏 淮安 223001; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘 要: 研究了硝酸-双氧水体系消解、石墨炉原子吸收法测定环境空气中锡的方法。采用抗坏血酸和磷酸二氢铵作混合基体改进剂, 热解涂层石墨管, 塞曼扣背景。方法的检测限为 3.56 $\mu\text{g/L}$, 实际样品回收率为 90.6% ~ 102%。

关键词: 环境空气; 锡; 石墨炉原子吸收法

中图分类号: X831

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2011)-06-0023-03

Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy Determination of Tin in Environmental Air

PAN Hai-yan¹, QIN Wei²

(1. Huaian Environmental Monitoring Central Station, Huaian, Jiangsu 223001, China; 2. Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

ABSTRACT: The GFAAS method for Tin determination from environmental air samples has been studied with HNO_3 and H_2O_2 digestion. Mercury metal solution and Ammonium phosphate monobasic solution were used as the matrix modifier for coating graphite tube. The detection limit of this method is 3.56 $\mu\text{g/L}$ (in solution), and the relative recovery rate for spikes in soil matrices varied among 90.6% ~ 102%.

KEY WORDS: environmental air; tin; graphite furnace atomic absorption spectroscopy

锡及其化合物对环境空气的污染主要来自锡的开采、冶炼、加工和使用, 及此过程中的跑、冒、滴、漏等意外事故。石墨炉原子吸收光谱法作为一种快速、灵敏的分析方法已经广泛应用于环境样品分析, 但对于环境空气中锡的直接测定尚有许多困难, 且测试的灵敏度较低, 重现性较差。采用硝酸-双氧水分解样品, 抗坏血酸和磷酸二氢铵作混合基体改进剂, 热解涂层石墨管原子化, 塞曼扣背景, 不仅可以提高测定灵敏度, 还能提高灰化温度和测定稳定性^[1]。测定简单快速, 分析结果令人满意^[2]。

1 实验

1.1 仪器

PE-600 原子吸收光谱仪(带自动进样器), 锡高性能空心阴极灯, 热解涂层石墨管。KB-120 TSP 大气采样器(青岛崂山电子仪器实验所), CA-CN 型微孔滤膜(孔径为 0.22 μm , 直径为 9 cm, 国家海洋二所水处理中心)。

1.2 试剂

锡标准溶液: 500 $\mu\text{g/mL}$, 10% 抗坏血酸 +

0.1% 磷酸二氢铵混合基体改进剂溶液, 硝酸、过氧化氢均为优级纯试剂。

1.3 最佳工作条件

波长为 286.3 nm; 灯电流为 18 mA; 光谱通带为 2.0 nm; 石墨管为热解涂层管。进样量: 20 μL , 基体改进剂加 5 μL ; 氩气流量: 250 mL/min; 干燥温度(斜坡升温)与时间: 110 ~ 130 $^{\circ}\text{C}$, 30 s; 灰化温度与时间: 900 $^{\circ}\text{C}$, 30 s; 原子化温度与时间: 2 200 $^{\circ}\text{C}$, 5 s; 热除温度与时间: 2 450 $^{\circ}\text{C}$, 3 s。塞曼效应扣除背景, 原子化时停气。

2 结果与讨论

2.1 操作步骤

2.1.1 样品的采集

采用 KB-120 TSP 大气采样器进行采样, 采样流量为 60 L/min。

收稿日期: 2011-01-25; 修订日期: 2011-02-14

作者简介: 潘海燕(1974—), 女, 高级工程师, 本科, 从事环境监测分析工作。

2.1.2 样品溶液的制备

将采样后的滤膜剪碎,置于100 mL烧杯中,并加入15 mL硝酸和5 mL过氧化氢,于电热板上消解至近干,再加入1%硝酸溶液,加热溶解残渣,移至50 mL容量瓶中,用去离子水定容,摇匀待测。同时用空白滤膜做对照实验。

2.1.3 标准溶液的配制

取100 $\mu\text{g/L}$ 锡标准使用液稀释而成,质量浓度分别为0.0,20.0,40.0,60.0,80.0和100.0 $\mu\text{g/L}$ 。按选定的仪器最佳工作条件,测定标准溶液的吸光值,以吸光值对锡的浓度绘制标准曲线。按标准曲线绘制时的仪器工作条件和操作步骤,分别测定空白溶液和样品溶液的吸光值,并在标准曲线上查出其对应的锡含量。

2.2 实验条件的选择

2.2.1 灰化温度和时间

较高的灰化温度有助于共存物质的蒸发,降低背景吸收,提高灵敏度^[2]。在一定的干燥温度及时间(130 $^{\circ}\text{C}$,30 s)、原子化温度及时间(2 200 $^{\circ}\text{C}$,5 s)条件下,仅改变灰化温度,测试锡标准溶液的吸光值,以灰化温度对吸光值作图(图1)。从图1可以看出,灰化温度在800~900 $^{\circ}\text{C}$ 之间时,灵敏度最高。因此,选择900 $^{\circ}\text{C}$ 为该方法的工作灰化温度,灰化时间为30 s。

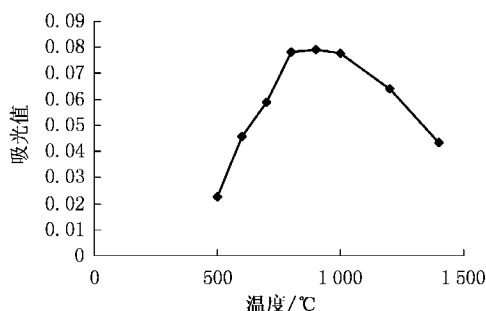


图1 灰化温度对灵敏度的影响

2.2.2 原子化温度的选择

选择较低的原子化温度有利于延长石墨管的使用寿命。在一定的干燥(130 $^{\circ}\text{C}$,30 s)、灰化(900 $^{\circ}\text{C}$,30 s)温度及时间条件下,仅改变原子化温度,测定锡标准溶液的吸光值,以原子化温度对其吸光值作图(图2)。在2 100~2 200 $^{\circ}\text{C}$ 之间,吸光值受温度影响不大,灵敏度较高,因此选择2 200 $^{\circ}\text{C}$ 作为该方法的原子化温度。

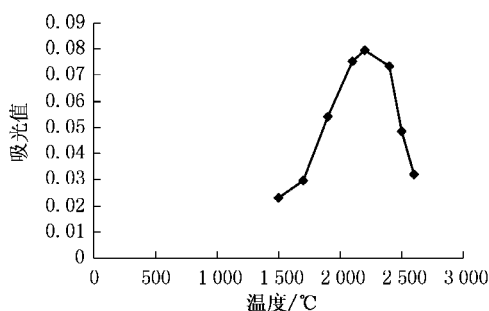


图2 原子化温度对灵敏度的影响

2.2.3 不同基体改进剂的比较

锡易生成挥发性的化合物,极大地影响了检测的灵敏度,所以选择一种合适的基体改进剂来提高灰化温度,消除背景干扰是十分必要的^[3]。本方法选择了8种常见的基体改进剂,测定60 $\mu\text{g/L}$ 的锡标准溶液,比较结果见表1。

表1 不同基体改进剂的灵敏度比较

基体改进剂	加入量/ μL	灰化温度/ $^{\circ}\text{C}$	60 $\mu\text{g/L}$ 的锡标准溶液吸光度
—	—	500	0.025 0
氨水	5	600	0.055 0
0.1% 硝酸镁	5	700	0.058 9
5% 硝酸铜	5	800	0.065 0
1% 硝酸钡	5	800	0.075 0
10% 抗坏血酸	5	700	0.075 0
0.1% 磷酸二氢铵	5	700	0.078 7
0.1% 硝酸镁 + 1% 硝酸钡	5	900	0.081 7
0.1% 磷酸二氢铵 + 10% 抗坏血酸	5	900	0.089 7

注:以上结果都已经扣除试剂空白,锡标准进样量为20 μL 。

由表1可知,除了被称为“通用基体改进剂”的钼,单一的改进剂虽使灵敏度有所增加,但效果不如混合基体改进剂,0.1% 硝酸镁 + 1% 硝酸钡溶液和0.1% 磷酸二氢铵 + 10% 抗坏血酸溶液都对锡有很好的稳定效果,有较好的峰形。硝酸钡比较昂贵,而磷酸二氢铵和抗坏血酸是实验室常用试剂,且价格便宜,容易得到。所以本次试验最终选用磷酸二氢铵和抗坏血酸作混合基体改进剂。

2.2.4 分析线的选择

由于锡的分析线较接近远紫外区,所以在测定锡时的精密度较差。选用60 $\mu\text{g/L}$ 的锡,0.1% 磷

(下转第37页)

建设脱硫设施,全区脱硫机组装机达到 9 484 MW,火电厂 SO₂ 污染贡献率、排放强度已明显呈下降趋势。据统计,2009 年工业 SO₂ 排放达标率为 82.8%,比 2005 年上升 0.39 个百分点^[2]。全区 7 家造纸企业全部建设运行碱回收设施和废水深度治理工程,19 个县级城市全部建设城市污水处理厂,设计日处理能力达到 87.5 万 t,全区关停马铃薯淀粉企业 1 900 余家,淘汰关停化学制浆造纸企业和污染严重的废纸造纸企业 60 余家。据统计,2009 年废水排放达标率为 87.4%,比 2005 年上升 19.6%;生活污水处理率达 65.7%,比 2005 年上升 18.4%^[2]。

4 结论与建议

(1) 全区 SO₂ 排放总量与环保重点城市 SO₂ 浓度、降水中硫酸根离子浓度、优良天数比例均呈显著的线性相关性;COD 排放总量与黄河宁夏段高锰酸盐指数浓度、Ⅲ类以上水质所占比例、综合污染指数均呈显著的线性相关性。总量减排与环境质量改善呈现同向变化的趋势,总量减排对改善环

境质量成效显著。

(2) “十一五”期间宁夏以高耗能为主的工业格局没有发生根本性变化,“十二五”期间随着国家新一轮西部大开发战略的实施,宁夏经济、社会发展仍处于爬坡追赶的阶段。从未来的发展趋势看,重化工业将占相当大的比重,经济的快速增长和工业化进程加快必然带来能源消耗大幅上升,而为确保全面完成“十一五”总量控制目标任务,宁夏已竭尽全力加大了重点减排工程建设和淘汰落后产能力度,“十二五”减排空间有限。因此,建议国家加大对宁夏经济发展的支持力度,加大对宁夏污染减排项目的重点支持。

[参考文献]

- [1] 宁夏环境监测中心站. 2010 年及“十一五”期间宁夏环境质量状况[R]. 2011.
- [2] 宁夏回族自治区环境保护厅. 宁夏回族自治区环境统计年报(2009 年)[R]. 2009.
- [3] 李志辉. SPSS for Windows 统计分析教程[M]. 2 版. 北京:电子工业出版社,2005.

(上接第 24 页)

酸二氢铵 + 10% 抗坏血酸作基体改进剂,按方法最佳工作条件,用锡的 2 条分析线(224.6, 286.5 nm)连续测定 7 次并进行比较。结果表明,锡的 286.5 nm 分析线较 224.6 nm 分析线灵敏度高。

2.2.5 方法的检出限

根据 IUPAC 关于检出限规定,取 7 张滤膜,每天 1 张,按样品处理方法进行消解处理,并进行测定,将测得值按检出限计算方法进行计算^[4]。锡的方法检出限为 3.56 μg/L。

2.2.6 样品加标回收率试验

将已采过样的 4 份滤膜准确地一分为二,一份加标准,另一份不加标准。经消解处理后,分别加入两种不同的基体改进剂进行测定,其中一份加磷酸二氢铵 + 抗坏血酸混合基体改进剂,测定其样品质量浓度分别为 39.6, 27.6, 46.7, 38.0 μg/L,样品加标回收率分别为 90.6%, 102%, 97%, 93.9%;另一份加 5% 硝酸镉溶液基体改进剂,测定其样品质量浓度分别为 34.2, 252, 44.8, 37.0 μg/L,样品加标回收率分别为 83.0%, 85.6%, 82.5%, 85.6%。结果表明,磷酸二氢铵 + 抗坏血酸混合基体改进剂回收率明显高于硝酸镉

基体改进剂。

2.2.7 实样分析结果

对某厂 1[#]—6[#] 点位环境空气中锡的质量浓度进行了测定,结果分别为 0.31, 0.19, 0.18, 0.39, 0.32, 0.35 μg/m³。

3 结论

采用磷酸二氢铵 + 抗坏血酸混合基体改进剂测定环境空气中的锡,灰化温度可以提高到 900℃,回收率为 90.6% ~ 102%,检出限为 3.56 μg/L,具有较低的检出限和较好的回收率。

[参考文献]

- [1] 陆莹,王志伟. 硝酸镉作基体改进剂微孔滤膜采样石墨炉原子吸收法测定环境空气中的锡[J]. 分析化学, 2002, 30(3): 379.
- [2] 李建. 混合基体改进剂石墨炉原子吸收法测定车间空气中的锡[J]. 中国职业医学, 2003, 12(30): 33.
- [3] 王晓慧,齐文启,刘廷良,等. 石墨炉原子吸收法测定土壤中的锡[J]. 环境科学研究, 1999(1): 57-58.
- [4] 杨大鹏,朱力,刘裕婷. 混合基体改进剂石墨炉原子吸收法测定食品中锡[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 9(16): 98-102.

(本栏目编辑 黄 珊)