

石墨炉原子吸收光谱法测定环境空气中钴

张峰, 赵雅芳, 张永峰

(江苏康达检测技术有限公司, 江苏 南京 215001)

摘要: 采用超细玻璃纤维滤膜采集环境空气中钴, 硝酸-过氧化氢-氢氟酸混合进行消解, 采用硝酸镁和硝酸混合液作为基体改进剂, 石墨炉原子吸收光谱法测定环境空气中钴。此方法对测定环境空气中钴的灵敏度、准确度都有很大的提高, 方法的最低检出浓度为 $0.25 \mu\text{g/L}$, 当采样体积为 100 L , 钴最低检出质量浓度为 0.0001 mg/m^3 。对实际样品进行分析, 钴的加标回收率为 $91.0\% \sim 106.5\%$ 。

关键词: 环境空气; 钴; 石墨炉原子吸收光谱分析

中图分类号: X831

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-06-0027-02

Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Method for the Determination of Cobalt in Environmental Air

ZHANG Feng, ZHAO Ya-fang, ZHANG Yong-feng

(Jiangsu Kangda Detection Technology Limited, Nanjing, Jiangsu 215001, China)

ABSTRACT: We adopt superfine glass fiber filtration film collection in ambient air of cobalt, and nitrate — hydrogen peroxide — hydrofluoric acid mixture for digestion of membrane and use magnesium nitrate and nitric acid as a mixture of matrix modifier to determine cobalt in environmental air by using graphite furnace atomic absorption spectrometric method. The method of determination of cobalt in environmental air has improved its sensitivity and accuracy. The detection limit is $0.25 \mu\text{g/L}$, when the sample size is 100 L , and the minimum detectable concentration 0.0001 mg/m^3 cobalt. On the analysis of real samples, the spiked recovery of cobalt is $91\% \sim 106.5\%$.

KEY WORDS: environmental air; cobalt; graphite furnace atomic absorption spectrometry

钴是人体和植物所必需的微量元素之一, 在人体内钴主要通过形成维生素 B12 发挥生物学作用及生理功能。大量研究表明, 钴对铁的代谢, 血红蛋白的合成, 细胞的发育成熟及成熟细胞的释放等均有重要的生理功能。缺钴将产生严重的低色素小细胞, 而过量的钴却能产生严重的中毒现象。钴冶炼加工过程中产生的工业废气对环境污染严重, 其中以冶炼过程中产生的含钴粉尘危害最大。在参考有关文献的基础上, 研究了采用超细玻璃纤维滤膜采集, 硝酸-过氧化氢-氢氟酸混合进行消解, 采用硝酸镁和硝酸混合液作为基体改进剂, 石墨炉原子吸收法测定环境空气中钴。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

珀金埃尔默 PE700 石墨炉原子吸收仪、钴空心阴极灯、采样夹、超细玻璃纤维滤膜、青岛崂山多

路气体采样器、聚四氟乙烯烧杯、电热板。

钴标准储备溶液 (1000 mg/L , 国家钢铁材料测试中心)、钴标准应用液 (0.10 mg/L , 由钴标准储备溶液用 0.5% 优级纯硝酸逐级稀释配制)、硝酸 (优级纯)、过氧化氢 (约 30%)、 $1+1$ 硝酸-过氧化氢混合液、氢氟酸 (约 40%)。

基体改进剂: 称取 0.3 g 硝酸镁, 用 0.1 mL 硝酸和适量水溶解, 定容至 100 mL , 混匀备用。

除另有说明外, 所用溶液均用电阻率为 $18.3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 超纯水配制。

1.2 采样和样品前处理

将超细玻璃纤维滤膜安装在采样夹内, 以 5 L/min 的速度采集 100 L 空气样品。将采过样的超细玻璃纤维滤膜放入聚四氟乙烯烧杯中, 加入

收稿日期: 2012-11-01; 修订日期: 2013-09-10

作者简介: 张峰 (1973—), 男, 高级工程师, 硕士, 从事实验室管理及分析工作。

10 mL 1 + 1 硝酸-过氧化氢混合液浸泡 2 h 以上, 置电热板上加热至沸腾, 保持 10 min, 冷却。滴加 40% 氢氟酸 2 mL 加热, 使氢氟酸挥发殆尽, 冷却, 加 0.2% 热硝酸溶液 20 mL, 冷却后, 转移到 50 mL 容量瓶中, 再用 0.2% 硝酸溶液定容至标线, 摇匀, 供测定。取同批号等面积空白滤膜, 按以上条件同时制备空白溶液^[1]。

1.3 标线曲线绘制和样品测定

选用钴灯, 氘灯扣除背景吸收, 灯电流 4.0 mA, 狭缝 0.4 nm, 波长 240.7 nm。通过试验, 确定石墨炉测定条件(表 1)。启动石墨炉控制程序, 仪器自动吸取 10 μ L。

表 1 石墨炉测定条件

步骤	温度/°C	升温时间/s	保持时间/s	载气流量/(mL·min ⁻¹)
1	140	10	15	200
2	1600	20	15	200
3	2200	0	4	0
4	2300	1	3	200

用 0.2% 硝酸配制成钴浓度为 0.00, 1.00, 3.00, 5.00, 10.0, 15.0 μ g/L 的标准系列, 按仪器条件测定吸光值, 并绘制标准曲线。全程序空白, 标准系列和样品溶液注入石墨管, 仪器采用硝酸镁和硝酸混合液作为基体改进剂。实验测得钴标准曲线 1.00 ~ 15.0 μ g/L 之间呈直线, 相关系数 $r = 0.9991$, 回归方程 $Y = 0.043X + 0.0037$ 。

2 结果与讨论

2.1 方法检出限

用实验室空白重复 11 次测定, 空白多次测得信号的标准偏差 S 为 0.00361 μ g/L, 以公式 $L(\text{检出限}) = \kappa S/K$ 计算, 式中 $\kappa = 3$, K 为方法灵敏度(既标准曲线斜率)^[2]。计算得出检出限为 0.25 μ g/L。在采样体积为 100 L 的条件下, 钴最低检出质量浓度为 0.0001 mg/m³。

2.2 基体改进剂的确定

用于钴石墨炉原子吸收法测定的基体改进剂有 Pd(NO₃)₂、Mg(NO₃)₂、Pt + 抗坏血酸等^[3], 试验

中, 采用 0.3 g/L Mg(NO₃)₂ + 0.1% HNO₃ 混合液作为基体改进剂, 可将灰化温度提高到 1200°C, 可有效地消除基体干扰, 又不需使用昂贵的钨试剂。

2.3 方法精密度试验

以钴为标准中间液, 按绘制标准曲线系列的步骤进行消解, 用低(1.00 μ g/L)、中(5.00 μ g/L)、高(15.0 μ g/L)浓度(以钴计)3 个点连续测 6 次进行平行样测定, 其相对标准偏差分别为 2.1%, 3.9%, 4.6%, 精密度符合原子吸收石墨炉法测定的要求。

2.4 实际样品的测定和准确度

同时准备 4 组滤膜在某企业附近进行采样。每组双份同时采样, 每组中一份直接采样、一份滤膜上加 100 μ L 浓度为 1000 μ g/L 的钴标准液后再采样, 4 组样品按 1.2 步骤消解后进样, 其测得的结果和加标回收率见表 2, 其加标回收率为 91.0% ~ 106.5%, 结果令人满意。

表 2 准确度试验

样品	样品含量	加入量	μg/L		
			测定值	回收量	回收率/%
1	1.03	2.00	3.16	2.13	106.5
2	0.88	2.00	2.76	1.88	94.0
3	1.24	2.00	3.06	1.82	91.0
4	0.77	2.00	2.81	2.04	102.0

3 结论

方法采用硝酸-过氧化氢混合进行样品消解, 硝酸镁和硝酸混合液作为基体改进剂, 直接进样测定钴。实验结果表明, 测定的线性范围宽, 相关性好, 检出限低, 方法的精密度与准确度均较好, 操作简便, 适合于环境空气中微量钴的测定。

[参考文献]

- [1] 国家环保总局. 空气和废气监测分析方法指南[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- [2] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [3] 毛云中, 凌霞, 陈屹. 原子吸收光谱法检测钴的进展[J]. 职业与健康, 2006(2): 92-94.