

滤膜对环境空气中砷测定的影响及改进

郎雅娣

(北京市西城区环境保护监测站,北京 100055)

摘要:依据《环境空气和废气 颗粒物中砷、硒、铋、锑的测定 原子荧光法》(HJ 1133—2020)的要求,对采集环境空气中砷的9种滤膜的本底值、回收率、检出限、精密度和准确度进行了实验对比。根据实验各项性能指标及成本考虑,建议选择尼龙、硝酸纤维或混合纤维3种国产有机滤膜,其购买方便、价格较低,方法检出限均为 0.2 ng/m^3 ,精密度和准确度均能满足环境空气中砷的测定要求。

关键词:滤膜;环境空气;砷;检出限

中图分类号:X831

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2021)06-0034-03

Influence of Filter Membrane on Determination of Arsenic in Ambient Air and Its Improvement

LANG Ya-di

(Xicheng District Environmental Monitoring Station, Beijing 100055, China)

Abstract: According to the requirements of "Ambient air and waste gas-Determination of arsenic, selenium, bismuth, antimony in ambient particle matter-Atomic fluorescence spectrometry" (HJ 1133—2020), nine different kinds of filter membranes which were used to collect arsenic in ambient air were compared with each other from their background values, recoveries, detection limits, precision and accuracy. Taking the performance and cost into consideration, the domestic filter membrane made from nylon, nitratecellulose or mixed fiber were recommended. These domestic products are easily purchased with lower price, and their detection limits are 0.2 ng/m^3 , precision and accuracy can meet the requirement set by the standard method.

Key words: Filter Membrane; Atmosphere; Arsenic; Detection limits

砷在地壳中含量不多,但在自然界中分布广泛。砷在地壳中有时以游离状态存在,但主要以硫化物矿的形式存在,如雌黄(As_2S_3)、雄黄(As_2S_2)和砷黄铁矿(FeAsS)。砷广泛应用于农药、医学、冶炼矿石、除锈剂、毛皮加工和颜料工业,经烟气排入环境中的砷,主要以固态氧化物和砷酸盐形式悬浮于空气中或沉降落到地面,对环境造成污染^[1]。2020年,生态环境部发布了《环境空气和废气 颗粒物中砷、硒、铋、锑的测定 原子荧光法》(HJ 1133—2020)^[2],该方法对环境空气中砷的采集滤膜没有进行明确的描述,只强调应采用对粒径 $>0.3 \mu\text{m}$ 颗粒物的阻留效率 $\geq 99\%$,且空白小于测定下限的石英或玻璃纤维滤膜。而采样滤膜本底值的高低直接影响后续测定结果的准确度和精密度,且石英和玻璃纤维滤膜由于其

不溶于强酸的特性也使得在消解过程中回收率偏低,因此有必要对各种材质的滤膜进行深入和系统的研究。

1 实验部分

1.1 仪器、材料与试剂

仪器:中流量颗粒物采样器(流量范围 $80 \sim 130 \text{ L/min}$,青岛崂应环境科技有限公司);AFS-3100型原子荧光光度计(北京科创海光仪器有限公司);MARS 6型微波消解仪(美国CEM公司);BHW-09C型赶酸仪(美国博通公司);玻璃纤维和石英滤膜(英国Whatman公司);聚四氟乙烯、尼龙、硝酸纤维、醋酸纤维、聚氯乙烯和混合纤维滤膜(北京北化黎明膜分离技术有限公司)。

试剂:盐酸(优级纯,北京华腾化工有限公司)

收稿日期:2021-04-16;修订日期:2021-05-17

作者简介:郎雅娣(1983—),女,高级工程师,本科,从事环境监测工作。

司);硝酸(优级纯,北京北化精细化学品有限责任公司);硼氢化钾(优级纯,天津市津科精细化工研究所);氢氧化钠(优级纯,北京北化精细化学品有限责任公司)。

1.2 样品采集和保存

环境空气采样过程按照《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ 194—2017)^[3]中的颗粒物采样要求执行,采用中流量颗粒物采样器,以100 L/min的流量采集1 h,详细记录采样条件。样品采集后,将滤膜的接尘面朝里对折2次,放入清洁塑料袋或纸袋内,置于清洁的容器内运输和保存。

1.3 分析方法

配制质量浓度为0, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0和10.0 μg/L的砷标准系列溶液,以硼氢化钾溶液为还原剂、盐酸溶液为载体,依次测定标准溶液的原子荧光强度,以相应元素的质量浓度为横坐标,以原子荧光强度为纵坐标,建立校准曲线。

根据砷的质量浓度,取整张或部分滤膜,用陶瓷剪刀剪碎,置于消解罐中,加入15 mL硝酸-盐酸混合溶液,使滤膜浸没其中,加盖并旋紧,放到微波转盘架上。设定消解温度为200 ℃,消解时间为15 min。消解结束后,取出消解罐组件,冷却。

石英、玻璃纤维、聚四氟乙烯滤膜样品:用水淋洗内壁,加入约10 mL水,静置0.5 h进行浸提,过滤,用水定容至50.0 mL,待测;硝酸纤维、醋酸纤维、混合纤维、聚氯乙烯、尼龙滤膜样品:用水淋洗内壁,转移,用水定容至50.0 mL,待测。

2 结果与讨论

2.1 不同材质滤膜中砷的本底值对比

现选取直径均为90 mm,对粒径>0.3 μm颗粒物的阻留效率≥99%的9种市售滤膜作为研究对象,采用随机抽取的3张同材质、同批次滤膜的测试后平均值作为该滤膜的本底值,见表1。由表1可见,在选取的这9种滤膜中,除国产玻璃纤维滤膜外,其他材质滤膜的本底值都较低。《HJ 1133—2020》要求滤膜的本底值<测定下限(0.8 μg/L),进口玻璃纤维和石英滤膜,国产聚四氟乙烯、尼龙、硝酸纤维和混合纤维滤膜均满足实验要求。但进口玻璃纤维和石英滤膜价格较高,增加了实验成本。

表1 不同滤膜中砷的本底值

滤膜材质	砷的本底值/(μg·L ⁻¹)	是否达标
玻璃纤维(国产)	73	否
玻璃纤维(进口)	0.22	是
石英(进口)	0.37	是
聚四氟乙烯(国产)	0.17	是
尼龙(国产)	0.21	是
硝酸纤维(国产)	0.33	是
醋酸纤维(国产)	1.26	否
混合纤维(国产)	0.26	是
聚氯乙烯(国产)	1.89	否

2.2 不同材质滤膜回收率对比

采用空白滤膜加标准溶液的方法,选择本底值达标的6种滤膜进行实验测定。取3种加标质量浓度(包括1个在测定下限附近的加标质量浓度),采用相同的消解步骤和测定过程,对每个样品平行测定3次,扣除空白,分别计算不同加标量下滤膜的回收率^[4],见表2。由表2可见,尼龙、硝酸纤维、混合纤维滤膜,回收率随着加标量的增加而增加,主要因为砷是易挥发元素,在消解过程中会有一定量的损失,在加标浓度较低时更为明显。玻璃纤维、石英和聚四氟乙烯滤膜的回收率普遍低于另外3种滤膜,主要是由于耐强酸和强碱,使得在消解过程中滤膜无法完全溶解,需要在消解完成后浸提过滤,增加了实验步骤,因而降低了回收率,而尼龙、硝酸纤维、混合纤维滤膜经过微波消解后可完全溶解,试样可以直接上机测试,避免了浸提过滤过程导致的被测元素损失。

表2 不同加标量下6种滤膜的回收率

加标量/ (μg·L ⁻¹)	回收率/%					
	玻璃 纤维 (进口)	石英 (进口)	聚四氟 乙烯 (国产)	尼龙 (国产)	硝酸 纤维 (国产)	混合 纤维 (国产)
1.0	86	87	82	91	93	90
5.0	92	91	90	95	96	93
10.0	85	89	88	98	97	95

2.3 方法检出限

按照《HJ 1133—2020》中样品分析的全部步骤,重复7次空白实验,计算平行测定的标准偏差(S),按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算仪器检出限,MDL为方法检出限;n为样品的平行测定次数;t为自由度为(n-1),置信度为99%时的t分布;

S 为 n 次平行测定的标准偏差^[5]。按环境空气采样量为 150 m^3 (实际状态), 样品预处理定容体积为 50.0 mL 时计算方法检出限, 见表 3。

表 3 仪器及方法检出限 ($n=7$)

项目	玻璃纤维 (进口)	石英 (进口)	聚四氟乙烯 (国产)	尼龙 (国产)	硝酸纤维 (国产)	混合纤维 (国产)
仪器检出限/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.6	0.6	0.9	0.6	0.6	0.6
方法检出限/ $(\text{ng}\cdot\text{m}^{-3})$	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2

由表 3 可见, 除聚四氟乙烯滤膜的方法检出限稍高于《HJ 1133—2020》的检出限 ($0.2\text{ ng}/\text{m}^3$) 外, 其他 5 种滤膜均满足要求。但由于不同厂家、不同批号的滤膜性能有所差别, 因此若选用聚四氟乙烯滤膜, 建议对于每批次滤膜, 应提前测量本底值, 计算检出限。

2.4 方法精密度和准确度

现采用滤膜加飞灰标准物质进行精密度和准确度测定。称取 30 mg 飞灰样品 (含砷 $0.34\text{ }\mu\text{g}$) 和滤膜同时进行消解, 平行测定 6 次, 扣除空白, 计算样品含量、相对标准偏差、绝对误差、相对误差, 结果见表 4。

表 4 方法精密度及准确度 ($n=6$)

项目	玻璃纤维 (进口)	石英 (进口)	聚四氟乙烯 (国产)	尼龙 (国产)	硝酸纤维 (国产)	混合纤维 (国产)
样品含量均值/ μg	0.31	0.32	0.30	0.33	0.33	0.32
相对标准偏差/%	2.3	2.7	3.1	2.1	1.9	3.2
绝对误差/ μg	-0.03	-0.02	-0.04	-0.01	-0.01	-0.02
相对误差/%	-8.8	-5.9	-11.8	-2.9	-2.9	-5.9

由表 4 可见, 6 种滤膜都达到了比较满意的精密度。准确度方面, 尼龙和硝酸纤维滤膜绝对误差最小。玻璃纤维和聚四氟乙烯滤膜由于消解时无法完全溶解于酸中, 增加了过滤的步骤, 所以测定结果相较于真值偏低, 导致相对误差较大。

3 结语

结合 9 种滤膜的本底值、回收率、检出限、精密度和准确度结果可见: 进口玻璃纤维和石英滤膜虽然可以满足《HJ 1133—2020》的要求, 但滤膜采购不便, 成本太高, 且由于其消解后需要过滤, 导致测量值偏低, 故建议选择尼龙、硝酸纤维或混合纤维国产有机滤膜。这 3 种滤膜容易购买, 价格较低, 在消解时可以完全溶解于酸, 避免了过滤步骤带来砷的损失。实验证明, 用这 3 种滤膜进行采样, 方法检出限均为 $0.2\text{ ng}/\text{m}^3$, 精密度和准确度均能满足《HJ 1133—2020》的要求。

[参考文献]

- [1] 《无机化学》编写组. 无机化学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1979:163-173.
- [2] 生态环境部. 环境空气和废气 颗粒物中砷、硒、铋、锑的测定 原子荧光法: HJ 1133—2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.
- [3] 环境保护部. 环境空气质量手工监测技术规范: HJ 194—2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [4] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [5] 国家环境保护总局空气和废气监测分析方法编委会. 空气和废气监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2009:204-214.

栏目编辑 周立平