

石墨炉原子吸收法测定气中铬酸雾

沃燕娜
(宁波市北仑区环境保护监测站, 浙江 宁波 315800)

摘要:采用石墨炉原子吸收法对空气中铬酸雾进行测定,方法在待测液中铬质量浓度为 1 ~ 10 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, $r = 0.999\ 6$,检出限为 0.001 mg/m^3 ,测定结果的相对标准差为 1.64% ~ 4.53%,样品加标回收率为 91.0% ~ 95.4%,且该方法与《固定污染源排气中铬酸雾的测定 二苯基碳酰二肼分光光度法》(HJ/T 29 - 1999)分别测定实际样品中铬的质量浓度,结果无明显差异。

关键词:石墨炉原子吸收法;铬酸雾;六价铬

中图分类号: O657.31;X831 **文献标志码:** B **文章编号:** 1674 - 6732(2016)02 - 0025 - 03

Determination of Chromic Acid Mist in the Air by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

WO Yan-na
(Beilun Environmental Protection Monitoring Station, Ningbo, Zhejiang 315800, China)

Abstract: Chromic acid mist in the air was measured by graphite furnace atomic absorption spectrometry. The method had a good linearity in the mass concentration range of 1 to 10 $\mu\text{g/L}$, $r = 0.999\ 6$. The detection limit was 0.001 mg/m^3 . The relative standard deviation of the measurement was 1.64% ~ 4.53%, and the recovery rates were 91.0% ~ 95.4%. There was no apparent difference in the determination of chromium mass concentration between this method and the 《HJ/T 29 - 1999》method.

Key words: Graphite furnace atomic absorption method; Chromic acid mist; Cr^{6+}

铬酸雾是铬酸挥发在空气中形成的液体微滴,会污染空气,随着酸沉降,还会污染周边的水及土壤。铬酸雾有致敏及刺激作用,长期接触会对皮肤及鼻粘膜造成严重损害。此外,铬酸雾还可引发人体咽喉炎、肺炎及过敏性哮喘等疾病^[1]。因此,对铬酸雾的排放进行监测刻不容缓。

国内外有关铬酸雾的测定方法鲜有报道^[2]。国内铬酸雾测定的标准方法也仅有文献[3],该法以测定其中的六价铬为基础,以铬酸计。现对石墨炉原子吸收法^[4-5]测定铬酸雾的方法进行研究,以期对铬酸雾的检测提供方法学上的参考。

1 试验部分

1.1 主要仪器及试剂

PE - AA700 型石墨炉原子吸收光谱仪(PE,美国),3012 型自动烟尘采样器(青岛崂山应用技术研究所),250 mL 具塞磨口锥形瓶,玻璃纤维滤筒,引气管,25 mL U 型多孔玻板吸收管。所有容器使

用前均用(1 + 9)硝酸溶液浸泡处理。

六价铬标准溶液(编号 101211,500 mg/L ,环境保护部标准样品研究所),六价铬标准样品[编号 203344,(58.4 $\pm$ 4.8) $\mu\text{g/L}$,环境保护部标准样品研究所],其他试剂均为分析纯或优级纯,试验用水均为超纯水。

1.2 试验方法

1.2.1 样品采集和处理

固定污染源有组织排放的铬酸雾采集^[6],用滤筒吸附后,将滤筒放入 250 mL 具塞磨口锥形瓶中,加 50 ~ 70 mL 煮沸的蒸馏水,小心捣碎滤筒,振荡数分钟后,将溶液滤入 250 mL 容量瓶中,用适量热蒸馏水洗滤筒残渣 3 ~ 5 次,洗涤液并入容量瓶中。待滤液冷却至室温后,用蒸馏水定容,摇匀待测。同时取一个同批号的滤筒,按样品处理相同过

收稿日期:2015 - 12 - 09;修订日期:2015 - 12 - 21

作者简介:沃燕娜(1979—),女,工程师,本科,从事环境监测和评价工作。

程操作,作为滤筒空白溶液。

固定污染源无组织排放的铬酸雾用 5.00 mL 蒸馏水作吸收液,吸收后并入 25 mL 具塞比色管中,待测。

1.2.2 仪器工作条件

分析波长为 357.9 nm,光谱通带宽度 0.7 nm,干燥温度为 140 ℃,干燥时间 20 s,灰化温度为 1 600 ℃,灰化时间 20 s,原子化温度为 2300 ℃,原子化时间 5 s,除残温度为 2 600 ℃,除残时间 5 s,氙灯校正背景^[7]。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线及线性范围

配制质量浓度为 0,2.0,4.0,6.0,8.0,10.0 μg/L 的铬标准溶液系列,原子吸收法测定总铬的质量浓

度,以吸光度对总铬质量浓度绘制标准曲线,得线性回归方程为 $y=0.013\ 8\ x+0.001\ 6$, $r=0.999\ 6$ 。结果表明,该法在待测液中铬质量浓度为 0~10 μg/L 范围内线性良好。

2.2 检出限

取空白滤筒滤液,连续测定 7 次,结果 $S=0.04\ \mu\text{g/L}$,根据公式 $\text{MDL}=t_{(n-1,0.99)}\times S$ 计算方法检出限^[8], $t=3.143$,当采样体积为 30 L 时,方法检出限为 $0.001\ \text{mg/m}^3$ 。

2.3 精密度

制备吸附铬质量浓度为 2.0,5.0 和 8.0 mg/m³标气的滤筒各 6 个,分别测定其中的铬,测定的相对标准偏差为 1.64%~4.53%(见表 1),精密度符合《浙江省环境监测质量保证技术规范》的要求。

表 1 精密度结果

样品	测定值/(mg·m ⁻³)						平均值 /(mg·m ⁻³)	相对标准 偏差/%
	1	2	3	4	5	6		
样品 1(2.0 mg/m ³)	1.98	1.98	2.00	1.97	1.97	2.01	1.99	1.64
样品 2(5.0 mg/m ³)	4.97	4.97	4.93	4.93	4.96	4.96	4.95	1.86
样品 3(8.0 mg/m ³)	8.14	8.10	8.10	8.05	8.01	8.07	8.08	4.53

2.4 加标回收率

取不含铬的空白滤筒滤液 9 份,置于 50 mL 比色管中,分别加入 50 μg/L 铬标准溶液 2.5,5.0 和 7.0 mL,各 3 份,用空白滤筒滤液稀释至 50 mL,进样测定,得加标回收率为 91.0%~95.4%(见表 2)。

表 2 加标回收率

样品号	样品含量/ (μg·L ⁻¹)	加入量/ (μg·L ⁻¹)	测得量/ (μg·L ⁻¹)	加标回 收率/%
1	—	2.50	2.28	91.2
2	—	2.50	2.35	94.0
3	—	2.50	2.30	92.0
4	—	5.00	4.72	94.4
5	—	5.00	4.77	95.4
6	—	5.00	4.65	93.0
7	—	7.00	6.52	93.1
8	—	7.00	6.61	94.4
9	—	7.00	6.37	91.0

2.5 准确度

按 1.2.2 仪器条件测定铬标准样品(编号为 203344),测定值均在标准限值范围内,相对误差满足要求(见表 3),方法准确度高。

表 3 铬标准样品测定结果 μg/L

标准值	测定值			平均值	相对误 差/%	允许相对 差/%
	1	2	3			
58.4±3.8	57.5	56.8	58.3	57.5	-1.54	±6.50

2.6 样品测定

对固定污染源有组织排放及固定污染源无组织排放的废气中的总铬分别采用文献[3]和本文方法进行测定,结果见表 4。两种方法测试实际样品结果无明显差异。

表 4 实际样品中铬测定结果比对

样品	《HJ/T 29-1999》 (mg·m ⁻³)	本文方法 (mg·m ⁻³)	相对标准 偏差/%
有组织 1	2.10	1.99	1.93
有组织 2	2.23	2.42	4.09
有组织 3	2.62	2.49	2.54
无组织 1	0.570	0.536	3.06
无组织 2	0.616	0.680	4.94
无组织 3	0.528	0.554	2.40

3 结语

综上所述,石墨炉原子吸收法测定空气中铬酸雾,方法在待测液中铬质量浓度为 0~10 μg/L 范围内线性良好,检出限低,精密度和准确度高,加标回收率为 91.0%~95.4%;与《HJ/T 29-1999》法^[3]比较,测定有组织排放和测定无组织排放样品的相对标准偏差分别为 1.93%~4.09%和 2.40%~4.94%,二者测定结果无明显差异。因此,石墨炉原子吸收法可以作为一种检测手段用于空气中铬酸雾的测定。

[参考文献]

[1] 张玉琴. 固定污染源排气中铬酸雾测定的主要影响因素分析[J]. 辽宁化工, 2010, 39(3): 336-339.

[2] 李铭中. 关于铬酸雾测定问题的探讨[J]. 环境与可持续发展, 2014 (3): 74~76.

[3] 国家环境保护总局. 固定污染源排气中铬酸雾的测定 二苯基碳酰二肼分光光度法:HJ/T 29-1999[S]. 北京: 中国环境科学出版社.

[4] 刁小冬, 李斌, 潘伟. 石墨炉原子吸收光谱法测定空气中四乙基铅[J]. 环境监控与预警, 2013, 5(4): 24-26.

[5] 张峰. 石墨炉原子吸收光谱法测定环境空气中钴[J]. 环境监控与预警, 2013, 5(6): 27-28.

[6] 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 版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.

[7] 中华人民共和国卫生部. 食品中铬的测定: GB/T 5009.123-2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

[8] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168-2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

(上接第 22 页)

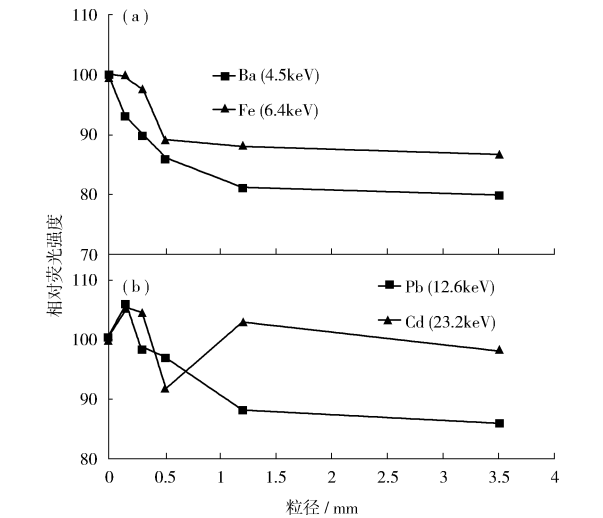


图 3 土壤粒径与荧光强度的关系

3 结语

土壤样品厚度、粒径和含水率均会对荧光强度产生影响,且影响程度与 X 射线的能量有关,对低能量 X 射线的影响显著大于高能量 X 射线。为保障从轻元素到重元素的所有元素的分析,推荐土壤样品厚度为 10 mm。同时采用 XRF 法分析时,土壤粒径应均匀一致,土壤测前应干燥。

[参考文献]

[1] 冉景, 王德建, 王灿, 等. 便携式 X 射线荧光光谱法与原子吸收/原子荧光法测定土壤重金属的对比研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(11): 3113-3118.

[2] 张磷, 杜浩, 张艳艳, 等. 完善省级土壤环境质量监督管理的思考[J]. 环境监控与预警, 2012, 4(3): 53-56.

[3] 李小平, 黄长春. XRF 光谱法研究城市工业区的土壤环境污染[J]. 土壤, 2007, 39(4): 567-572.

[4] 徐亮, 钟声, 魏宏农. 环境污染事故中重金属优先快速监测方法研究[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(3): 20-23.

[5] 冯田均, 冯亚非. X 射线荧光光谱仪在农业中的应用[J]. 光谱仪器与分析, 1999 (3): 5-7.

[6] 吉昂, 陶光仪, 卓尚军, 等. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 2003.

[7] 葛良全, 周四春, 赖万昌. 原位 X 荧光取样技术[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1997.

[8] 韩平, 王纪华, 露安祥, 等. 便携式 X 射线荧光光谱分析仪测定土壤中重金属[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3): 826-829.

[9] 张荣, 张玉钧, 章炜, 等. 土壤重金属铅元素的 X 射线荧光光谱测量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(2): 554-557.