

石墨探针收集/石墨探针炉原子吸收法 直接测定 APM 中痕量铅

葛伊莉 周立群 张必成* 蔡火操

(湖北大学化学系, 武汉 430062)

摘要 研究一种直接收集并测定大气微粒物质(APM)中痕量有害元素铅的新方法. 石墨探针直接收集 APM 后, 用石墨探针炉原子吸收法直接测定收集在探针上的 APM 中痕量铅. 方法特征量为 44.00pg , 检出限(3σ)为 48.36pg , 相对标准偏差为 3.22% , 铅浓度与峰面积吸光度在 $0\text{--}250\mu\text{g/L}$ 范围内呈线性关系, 测定标准参比材料, 其回收率为 $94.42\%\text{--}99.14\%$, 并成功地测定了大气微粒物质中痕量铅的含量.

关键词 石墨探针, 原子吸收法, 大气微粒物质, 痕量铅.

Direct Determination of Trace Lead in Atmospheric Particulate Matter by Graphite Probe Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Collection with Graphite Probe Filters

Ge Yili Zhou Liqun Zhang Bicheng Cai Huocao

(Department of Chemistry, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract A new analytical method for direct collection and determination of trace toxic lead in atmospheric particulate matter (APM) has been investigated. After the APM was collected with graphite probe filters, the trace lead in APM was directly determined by graphite probe furnace atomic absorption spectrometry. The characteristic mass of lead was 44.00pg and the detection limit (3σ) was 48.36pg with RSD of 3.22% . The peak area is linear with concentration of lead in the range of $0\text{--}250\mu\text{g/L}$. The results of analysis for Standard Reference Material (SRM) No. 1648 (USA) showed a recovery of $94.42\%\text{--}99.14\%$. This method has been successfully applied to the determination of trace lead in APM.

Keywords graphite probe, atomic absorption spectrometry, atmospheric particulate matter, trace lead.

在大气污染监测中, 世界各国都选大气微粒物质 (Atmospheric Particulate Matter, APM) 作为主要监测项目^[1]. 多孔的电石墨对 APM 是理想的过滤材料并有很高的收集效率, 而探针原子化技术具有原子化效率高、基体干扰小且分析灵敏度高等特点^[2]. 本试验将二者结合起来, 即采用一定规格的石墨探针过滤收集 APM, 然后用石墨探针炉原子吸收光谱法立即测定收集在探针上的 APM 中痕量铅. 这

种固体直接进样技术避免了化学预处理过程中可能出现的样品的沾污和分析物的损失, 操作简便、分析速度大大加快且分析灵敏度和准确度也很高. 研究表明, 此采集/分析系统除保持了常规滤膜法对某一地区 APM 中铅含量进行连续监测的优点外, 还可对其含量的微小波动

* 通讯联系人
葛伊莉: 女, 34岁, 讲师
收稿日期: 1997-06-23

进行快速监测.

1 试验部分

1.1 主要仪器和试剂

WFX-1F₂型原子吸收分光光度计及WF-1A型微机石墨炉电源. 石墨探针由高纯石墨块(上海碳素厂)加工制成, 长25mm、宽5mm、厚0.5mm. 自制探针炉系统(见图1), 在热解涂层石墨管上开一长10mm、高1.8mm的狭槽, 探针由此插入.

标准参比材料(SRM No. 1648, 城市微粒物质, 美国国家标准局). 铅标准溶液(1000 μ g/ml), 试验溶液用时逐级稀释.

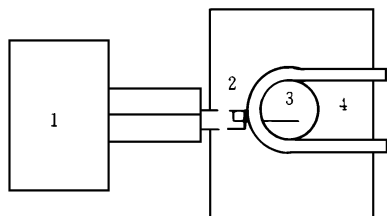


图1 自制探针炉系统

1. 探针控制系统 2. 探针夹 3. 石墨探针 4. 石墨管

1.2 原子吸收测量条件

本试验用氘灯扣除背景, 以峰面积吸光度读数. 铅的石墨炉工作条件: 波长283.3nm, 宽脉冲电流1.8mA, 氘灯电流14mA, 狭缝2.0nm, 保护气体氩气流量: 主气路800ml/min, 外气路600ml/min. 石墨炉升温程序: 原子化前300 $^{\circ}$ C, 保持7s, 记录1s; 原子化2200 $^{\circ}$ C (原子化前停气), 斜坡1s, 保持6s, 探针在原子化4s后用气动装置弹入. 每测一个样品后, 探针按此程序空烧除残一次, 再用气动装置弹出石墨炉, 备用.

1.3 操作步骤

(1) 溶液 探针在石墨炉内空烧除残后, 准确移取5 μ l 试液于探针前部, 在红外灯下蒸干, 探针后部附在探针系统的探针夹上, 当原子化步骤开始4s后, 通过气动装置将探针前部快速插至石墨炉中, 在恒定的温度下原子化.

(2) APM 将空烧除残后的探针放入过滤器收集 APM (过滤器见图2). 将收集了 APM

的探针后部固定在探针夹上, 以下步骤同前. 按下式计算铅含量:

$$c_x (\text{ng}/\text{m}^3) = \frac{[(c_2 - c_1)(A_x - A_1)/(A_2 - A_1) + c_1]V}{Ft}$$

式中, F 是过滤流量 (L/h); t 是采集时间 (h); c_1 、 c_2 分别为一号和二号铅标准水溶液中铅的浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$); A_x 、 A_1 、 A_2 分别为样品、一号、二号标液中铅的吸光度; V 是移至探针前部的标液体积 (μl).

2 结果与讨论

2.1 记忆效应试验

在无基体改进剂

存在下, 0—250 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内铅没有记忆效应产生(见图3).

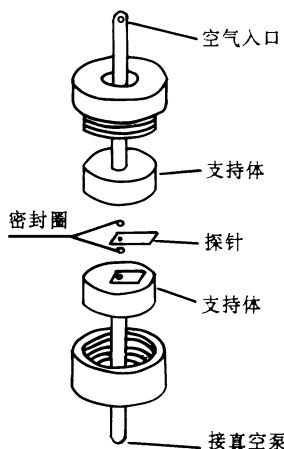


图2 石墨探针过滤器示意图

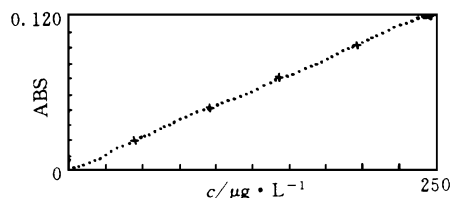


图3 铅的分析校正曲线

2.2 分析校正曲线

试验表明铅浓度在0—250 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内与峰面积吸光度呈良好的线性关系, 线性范围宽, 对分析校正曲线进行计算机回归分析, 得出下列回归方程: $y = 4.54 \times 10^{-4}x + 3.0 \times 10^{-3}$, $R = 0.998$, 相关性显著. 图4是100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 铅的吸收轮廓和空白信号.

2.3 特征量、检出限与精密度

连续测定铅标准溶液100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 11次, 测得特征量(1%吸收)为44.00pg, 检出限(3σ)为48.36pg, RSD为3.22%.

2.4 收集效率试验

本试验采用双探针过滤器(见图5), 通过测

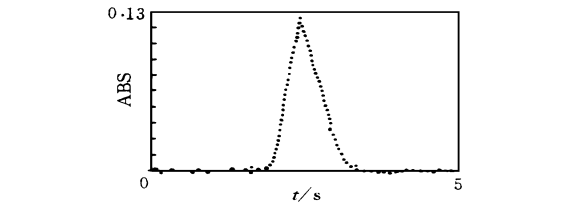


图4 铅的吸收轮廓和空白信号

量石墨探针对 APM 的质量采样效率来评价采样方法的可行性. 选择3种类型不同、规格大小相同的探针进行试验, 即分别选用18%、20%、24%气孔性的石墨探针为上探针, 下探针均用18%气孔性的石墨探针, 用真空泵抽滤采集 APM, 按上述操作条件测得的上探针与上、下探针铅量的比值即为上探针的采样效率. 试验表明: 由气孔性为18%的电石墨加工制成的探针对 APM 中铅的采样效率达95%, 因此, 选用气孔性为18%的石墨探针作为 APM 中铅的采样滤器是可行的.

2.5 回收率试验

本试验通过测定标准参比材料(SRM No. 1648)中铅的回收率来评价方法的准确性. 试验表明, 铅的回收率为94.42%—99.14%(n=5), 如表1所示. 表1中 SRM 标液加入量由 SRM No. 1648中铅的分析推荐值 $0.655 \pm 0.008\text{Wt. percent}$ 算得.

2.6 共存离子的干扰实验

对 APM 中常见的7种共存物质进行干扰实验, 当铅的测量误差小于 $\pm 5\%$ 时, 各共存物质的允许量如表2所示.

2.7 样品分析

为了进一步评估方法的准确度, 对探针法和滤膜法在同一地点、同时采集的APM 中铅

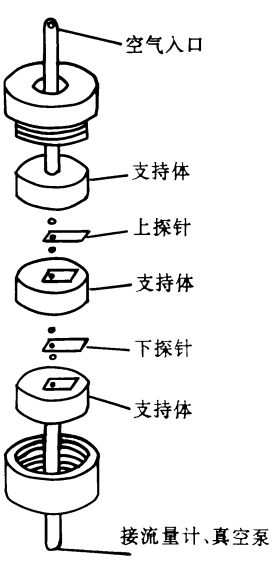


图5 双石墨探针过滤器示意图

表1 SRM No. 1648标液中铅的回收率

样品号	SRM 标液加入量	铅标液加入量	回收量	回收率
	(5μl) / μg·L ⁻¹	(5μl) / μg·L ⁻¹	/ μg·L ⁻¹	/ %
1	129.82	50	171.17	95.19
2	129.82	50	169.79	94.42
3	129.82	50	173.98	96.75
4	129.82	50	173.85	96.68
5	129.82	50	178.27	99.14

表2 共存离子对铅的干扰 (Pb: 100μg/L, 5μl)

共存离子	共存离子浓度 (5μl) / μg·L ⁻¹	$\frac{M_i}{Pb} = \text{倍数}$	测得值 / μg·L ⁻¹	相对误差 / %
Zn ²⁺	10 ⁴	100	95.49	- 4.51
Fe ³⁺	800	8	104.95	+ 4.95
Mn ²⁺	800	8	95.95	- 4.05
Cu ²⁺	500	5	105.00	+ 5.00
Ca ²⁺	400	4	96.68	- 3.22
Mg ²⁺	400	4	95.73	- 4.27
Ni ²⁺	200	2	95.01	- 4.99

1) M 为共存离子加入量

的分析结果进行了比较. 2种方法的采集装置上方均有护罩盖保护, 以防止大颗粒物进入. 表3列出了采用石墨探针和过氯乙烯滤膜(φ=90mm) 在不同日期、同时采集学校上空(约20m高)的 APM 中痕量铅的3次平行分析结果. 探针法每次收集5min, 过滤流量为60L/h; 滤膜法每次收集2h, 过滤流量为135L/min, 收集的 APM 以稀硝酸浸出法^[1]溶样, 制成待测液再测定, 每次测定结果均扣除滤膜空白值. 结果表明: 不同日期用探针法收集并测得的铅含量在54.29—58.57ng/m³范围内变化, 而在同一日期相同时刻用探针法和滤膜法采集并分别测得的铅含量非常接近, 其相对偏差为1.2%—4.5%, 这表明探针法的分析结果是准确的.

表3 APM 中痕量铅的分析结果/ng·m⁻³

样品	探针法	滤膜法	相对偏差/ %
1	55.71	59.97	3.7
2	58.57	60.03	1.2
3	54.29	59.34	4.5

参 考 文 献

1 国家环境保护局编. 空气和废气监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社. 1990: 276
2 张必成, 蔡火操等. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(6): 99
3 Manuel C. Carneiro et al.. Talanta, 1993, 40(12): 1815—1822