

主要参考文献

- [1] Martin David, *Process Engineering*, 5, 66 (1978).
- [2] Stevens Bruce, *Process Engineering*, 4, 76 (1973).
- [3] Johns, Jr, L. E., and Beckmann, R. B., A. I. Ch. E. J., 12, 10 (1966).
- [4] Gömöri, J., *Chem. Ing. Tech*, 1, 39 (1977).
- [5] 昭和 49-2558.
- [6] 昭和 49-101962.
- [7] 昭和 49-120261.
- [8] 昭和 50-60182.
- [9] 滕藤、王光润、陆九芳, 萃取过程的动力学研究, 清华大学学报, (1979).
- [10] L. 阿尔德斯[荷], 液-液萃取, (卢鸿业), 化学工业出版社, 85, 1959.
- [11] A. F. 卡萨特金[苏], 液-液萃取文集, (卢天健等), 中国工业出版社, 59, 1963.

大气飘尘中痕量元素的原子吸收光谱分析

钟 攸 兰

(中国科学院环境化学研究所)

大气飘尘一般是指大气中飘浮的 10 微米以下的微小粉尘粒子^[1]。这些粉尘主要来自各种废气和飞扬的尘土。大气飘尘的粒度愈小, 对人体的危害愈大^[2]。飘尘中的许多痕量元素有致癌作用或可引起高血压、动脉硬化, 心脏病和肺纤维硬化等慢性疾病, 因此控制大气飘尘中痕量元素的含量对保护人们的健康具有重大的意义。

大气飘尘中痕量元素的分析, 在 60 年代, 主要是用发射光谱^[3]、中子活化法^[4]、X 射线荧光光谱法^[5]等。原子吸收光谱法由于其灵敏度较高, 干扰少、价廉、操作简便, 是分析大气飘尘中各种元素较为有用的方法, 1972 年已有评论^[6]。但是由于飘尘中多数金属元素的含量极微 ($\lesssim 10^{-3}$ 微克/米³), 所以用火焰原子吸收法测定时要采用大容量空气采样器长时间采样。70 年代, 在环境科学领域中, 无火焰原子吸收法已引起人们的重视, 其中以高温石墨炉原子化法(又称石墨管法)应用最广, 其灵敏度比火焰法约高几百倍至几千倍^[7]。

用石墨炉法能测定 50 余个元素, 最适于环境污染有害元素的分析。由于大气飘尘中的金属元素含量极微, 如何选择适宜的采样

方法和快速、简便、灵敏的分析方法, 是目前急需解决的课题。现将主要问题概述如下:

一、大气飘尘的采样方法

一般采用抽滤空气的方法。收集飘尘的滤片, 通常用玻璃纤维、有机薄膜等材料。玻璃纤维的痕量元素杂质含量较有机薄膜高约 2—3 数量级^[6], 其中尤以硅、锌、铁含量高, 因此分析这些元素时, 不宜用玻璃纤维。但它适于大容量空气采样, 即约 1 立方米/分的流速吸引大气试样, 采样时间为 8—24 小时。有机薄膜虽含有较少的金属杂质, 但捕集粉尘效率较低, 通风阻力大, 且表面光滑, 当粉尘样品量太多, 会吸附不牢而掉下。若测定方法灵敏度高, 所需样品少, 则以有机薄膜采样为宜。有报道聚苯乙烯纤维网滤片^[8]兼有前述两者的优点, 采样效率及容量均高, 而杂质元素空白低, 用其收集飘尘样品, 在同一滤片上可进行 20 多个元素的分析。

用上述方法采样, 可在同一滤片测定许多元素, 且飘尘样品还可长期保存供研究用, 但采样时间长, 滤片需经复杂的化学处理, 因此测定时, 空白值高。近几年来, 有文献报道用微孔石墨滤杯采样, 然后直接将其进行

无火焰原子吸收法测定。这样充分利用了高温石墨炉法灵敏度高的优越性,免除了滤片化学处理步骤。石墨杯纯度高^[9],杂质总量不超过 5ppm,主要是铁、硅、镁及铝,这些元素在空气中的含量亦较高,其他元素的空白值均低于 10^{-9} 克。

二、粉尘滤片的前处理

对收集于滤片上的粉尘进行灼烧和用酸提取金属元素等的前处理,大致用以下几种方法。

1. 高温灰化法

一般在马弗炉(450—550℃)进行灰化以破坏有机物。方法简单,无试剂沾污,因而降低空白。但低沸点元素常有损失^[10],沸点低于 450℃ 的金属氯化物亦因挥发而有损失。

通常采用石英、瓷和铂器皿盛样品进行灰化。瓷碟长期使用,表面常被碱性灰所损坏。用石英坩埚灰化铅、镉等常易产生滞留损失,尤其是在较高温度用新坩埚时损失较大,因为当某些重金属达到其熔点时,将与石英坩埚的材料发生固态反应^[11],如反应产物不与溶解灰分的试剂作用,则痕量元素就滞留在皿壁上。因此,在 $>500^{\circ}\text{C}$ 灰化时,宜用铂器皿。

有时灰分中含有大量低熔点碱金属磷酸盐,它阻碍氧化使碳燃烧不完全,在 $<500^{\circ}\text{C}$ 灰化,碳常常留下,这时,在酸性溶液中碳选择性地吸附铜(II)、铁(III)、铅、镉、钴、镍及锌等离子。加入灰助剂(硝酸或硫酸等),可以促进分解或抑制痕量元素的损失。

2. 低温灰化法^[12]

为了克服高温灰化因挥发、滞留和吸附而损失痕量金属等问题,1960年前后初步研制出低温灰化器,这是用高频电场的氧来除去有机物。将滤片置于低温灰化器内,抽气,氧在低压下(约 1 毫米汞柱)缓缓引入,这时氧在高频磁场产生高激发态的氧原子,它具有较高能量可打断所有的 C-C、C-H 化合键,

从而分解试样。一般在 50—250℃ 能发生缓慢燃烧,可避免元素的损失。由于碳燃烧时放出热量,所以当样品中碳含量较大时,需降低电源的功率。本法的缺点是太费时,往往需数小时至 10 余小时^[13],且汞、砷仍损失严重^[14]。

3. 湿法灰化^[15]

用强氧化剂(如硝酸、过氯酸、过氧化氢等)分解含有机物的样品,氧化可在较低的温度进行,因此无机物挥发损失较少。常用的氧化剂组合有:硝酸+过氯酸^[16],硝酸+盐酸^[10,17],硝酸+氢氟酸^[18,19],硝酸+氢氟酸+硫酸^[20],硝酸+盐酸+氢氟酸^[8],硝酸+过氧化氢^[21]等。选择氧化剂要考虑其特性,使能完全分解滤片上的粉尘样品,一般需 3—4 小时。

在用玻璃纤维滤片时,宜用硝酸+氢氟酸或硝酸+盐酸+氢氟酸处理。氢氟酸分解硅酸盐样品,效果好,因为它与二氧化硅、二氧化钛、三氧化二铝等形成氟的络合物。在实际应用中,尽量避免使用硫酸和高氯酸,因其含杂质元素较多,且沸点高,不易提纯。用湿法分解样品的主要缺点是消耗试剂量大,试剂空白高。

4. 聚四氟乙烯密封罐加压法

将样品和少量酸置聚四氟乙烯容器中,外加钢套密封,在 200℃ 以下加热溶解,这时容器内压力增大,从而提高了试剂溶样效率。用 0.5 毫升硝酸就可溶解 200—500 毫克滤纸等样品,所以试剂空白低,可防止挥发元素的损失,例如毫微克量的汞、硒、碘的回收率 $\geq 98\%$ 。并能快速溶解生物样品,对脂肪的分解完全。其缺点是处理成批样品不方便,不适于常规分析。

三、测定方法

1. 火焰原子吸收法

火焰原子吸收法具有快速、简便及选择性高等优点,早已用于分析大气中的痕量元素。1970 年 Kneip 等^[14]用高容量玻璃纤维滤

片,低温灰化,用硝酸浸取样品,测定了纽约市上空大气粉尘中 8 个金属元素. Thompson 等^[10]改用盐酸和硝酸浸取样品可测 13 个元素. Komatani 等^[19]推荐用 S 及 S 纸滤片收集微粒,加入硫酸,然后在 500℃ 灰化,用氢氟酸—硝酸溶解,测定了纽约市上空粉尘中 10 个金属元素. 为降低空白值, Hwang 等^[26]用有机薄膜滤片采样,测定了大气飘尘中铬、镍、锰、铜的含量. 1972 年 Hoffman 等^[27]改用聚苯乙烯纤维滤片收集 24 小时(约 3000 米³ 空气)的大气飘尘样品,在 400—425℃ 灰化,用盐酸—硝酸溶解,测定了 8 个金属元素. 1974 年 Ranweiler 等^[8]用同样采样方法和灰化步骤,改用盐酸、氢氟酸和硝酸溶解,分析了 23 个元素.

由于火焰原子吸收法灵敏度较低,取样量大(3000—5000 米³ 空气),故取样时间长达数十小时,不能满足环境监测的需要.

2. 无火焰原子吸收法

一般用玻璃纤维滤片或纤维素滤片抽滤空气来收集飘尘样品,再经化学处理,然后用高温石墨炉原子化法可测定每立方米空气中 4×10^{-10} 克钒^[18]、 2×10^{-14} 克铍^[20]、 2×10^{-10} 克镉^[28]、 1×10^{-8} 克铅^[29].

1975 年 Begnoche 等^[17]用微孔高分子滤片低容量采样器,抽滤 20—300 立升空气,然后将滤片置超纯水,借超声波振荡溶解滤片上的粉尘,用石墨杯原子化器(CRA-63)测定了 13 个金属元素. 本法空白低、灵敏度高,但手续极繁,不适于实际应用.

采用滤片采样的优点是在同一滤片的粉尘样品中可测定多个元素,但仍需经化学处理,试剂空白高,分析时间长.

为了省略化学处理步骤, Thomassen 等^[30]用 37 毫米直径 Whatman No. 40 无灰纤维素滤纸以每小时 150 立升的速度抽滤空气,然后用打孔器取一小滤片(2.5 × 5.5 毫米)置石墨杯中直接原子化. 用此法测定空气中的镉、铜、锰、铅较用酸提取的方法精密度

高.

近年来有不少文献报道直接将空气通过微孔石墨杯^[31],或用一小片微孔(0.22 微米)滤片放在石墨杯中过滤^[32],抽滤 200 毫升空气就可直接进行分析. 在测定前加入 2 微升 1000 ppm 磷酸,使生成磷酸镉等以减少镉的挥发性^[33],这样可提高方法的灵敏度(0.0088 微克镉/米³, 0.1 微克铅/米³).

Siemer 等^[34]用 CRA-66 型石墨杯原子化器和自己设计的石墨过滤杯,抽滤 10 立升空气直接测定,可测得每立方米空气中下列元素的灵敏度(1% 吸收,微克/米³): 汞 0.02、硒 0.02、铍 0.0004、镉 0.0001、铅 0.001、银 0.004.

用微孔石墨杯抽滤 50 毫升空气样品可测定 2—20 微克铍/米³,精密度为 15%^[35].

Lech 等^[36]用微孔石墨杯内镀一层很薄的金,抽滤 500 毫升空气样品,可测定汞的绝对灵敏度达 3×10^{-10} 克,约 0.6 微克汞/米³.

总之,用上述石墨滤杯取样可快速而且直接测定空气中痕量金属元素,降低了试剂空白,因而增加了分析的灵敏度,其缺点是每取一次样仅能分析一个元素.

空气中汞的测定,一般采用冷原子吸收法. Gardner^[37]取 1000 立升空气,可测出每立方米空气中含有 5 毫微克的汞. Janssen 等^[38]可测定每立方米空气中 0.2 微克汞. 前者用高锰酸钾溶液收集空气中汞,效率差,且携带不便;后者用载附活性碳滤纸抽滤,滤片用硝酸溶解,其缺点是灵敏度低、汞的空白值高.

日本 Oikawa 等^[39]提出用硝化纤维薄膜滤片收集大气中微粒汞,而汞蒸汽则用银屑(或金屑)填充管收集使生成汞齐,然后分别测定. 本法不受大量基体物质的影响,汞的收集和驱赶均很容易,因此适于大气污染汞的测定.

空气中痕量的砷、锑、硒等已广泛采用氢化法原子吸收测定^[40]. Vijan 等^[42]用玻璃

纤维滤片采样,将飘尘滤片用硝酸及硫酸处理,借硼氢化钠将砷(V)还原至共价氢化物 AsH_3 ,通氩将其引入电加热石英原子化器,砷的灵敏度为 1×10^{-9} 克。锑、硒可同样还原成 SbH_3 和 H_2Se ,用上述无火焰法测定,其灵敏度都为 5×10^{-9} 克。电加热石英原子化器能很好地控制热解共价氢化物生成自由原子,原子化效率高,原子停留时间长,从而能获得较高的灵敏度和稳定度。

文献报道^[28],在测定煤烟灰中的砷、锑时,加入硝酸镁和硝酸镍为蒸发抑制剂,可以增加灰化和原子化的温度。砷、锑直接用高温石墨炉法测定没有损失,但测定灵敏度低于氢化物原子吸收法,其灵敏度分别为 10^{-7} 克、 1.5×10^{-7} 克。

总之,大气飘尘中痕量元素的分析至今仍是未能解决的课题,存在的主要问题有:

(1) 用滤片取样,虽可在同一滤片上进行多元素的测定,但需经化学前处理,因而容易沾污,空白值高。如果条件许可,最好在超净实验室内进行操作。

(2) 用微孔石墨杯直接取样测定,能快速测定某些元素,灵敏度高,但一次取样只能分析一个元素。

(3) 无火焰原子吸收法虽具有较高的选择性,但基体元素干扰的消除及样品溶液中痕量元素的保存等问题,都有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 柳沢三郎等,分析化学(日), **21**(13), 160R(1972).
- [2] 杉前昭好、长谷川利雄,分光研究(日), **21**, 1 (1972).
- [3] Lander, D. W. et al., *Appl. Spectr.*, **25**, 270 (1971).
- [4] Dams, R., *Anal. Chem.*, **42**, 861(1970).
- [5] Rhodes, J. R. et al., *Instrum. Soc. Am. Trans.*, **11**, 337(1972).
- [6] Hwang, S. Y., *Anal. Chem.*, **44**(14), 20A (1972).
- [7] Fuller, C. W., *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectrometry*, London, Chemical Society, 1977.
- [8] Ranwei, L. E. et al., *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 152(1974).
- [9] Seeley, J. L. et al., *Anal. Chem.*, **46**, 415 (1974).
- [10] Thompson, R. J. et al., *Atomic Absorp. Newsl.*, **9**, 53(1970).
- [11] Koch, O. G. et al., *Handbuch der Spurenanalyse*, p. 105, Springer-Verlag, Berlin, New York, 1974.
- [12] Gleit, C. E. et al., *Anal. Chem.*, **34**, 1454 (1962).
- [13] Walsh, P. R. et al., *Anal. Chem.*, **48**, 1012 (1976).
- [14] Kneip, T. J. et al., *J. Air Pollu. Control Assoc.*, **20**, 144(1970).
- [15] Gorsuch, T. T., *Analyst*, **84**, 135(1959).
- [16] Ganje, T. J. et al., *Atomic. Absorp. Newsl.*, **13**, 31(1974).
- [17] Begnoche, B. C. et al., *Anal. Chem.*, **47**, 1041 (1975).
- [18] *Pure and Applied Chem.*, **40**, 381(1974).
- [19] Kometani, T. Y. et al., *Environ. Sci. Technol.*, **5**, 617(1972).
- [20] Bettger, R. J. et al., *At. Absorp. Newsl.*, **14**, 124(1975).
- [21] Krishnamurtg, K. V. et al., *At. Absorp. Newsl.*, **15**, 68(1976).
- [22] Paus, P. E., *At. Absorp. Newsl.*, **11**, 129 (1972).
- [23] 中国科学院化学研究所无机分析室, 分析化学(试刊), 108(1972).
- [24] Kotz, L. et al., *Z. Anal. Chem.*, **260**, 207 (1972).
- [25] L'vov, B. V., *Spectrochim. Acta*, **33B**, 153 (1978).
- [26] Hwang, J. Y. et al., *Appl. Spectroscopy*, **24**, 371(1970).
- [27] Hoffman, G. L. et al., *J. Geophys. Res.*, **77**, 5322(1972).
- [28] Janssens, M. et al., *Anal. Chim. Acta*, **70**, 25(1974), **65**, 41(1973).
- [29] Sighinocbi, G. F., *At. Absorp. Newsl.*, **11**, 96(1972).
- [30] Thomassen, Y. et al., *Anal. Chim. Acta*, **90**, 279(1977).
- [31] Noller, B. N. et al., *Anal. Chem.*, **49**, 346 (1977).
- [32] Matoušek, J. P. et al., *Anal. Chem.*, **45**, 1606 (1973).
- [33] Brodie, K. G. et al., *Anal. Chim. Acta*, **69**, 200(1974).
- [34] Siemer, D. D. et al., *Spectrochim. Acta*, **29B**, 269(1974).
- [35] Siemer, D. et al., *Spectrochim. Acta*, **28B**, 469(1973).
- [36] Lech, J. F. et al., *Spectrochim. Acta*, **28B**, 435(1973).

(下转第 49 页)

源:废气计算中,利用上述基本计算公式(2)、(4).评价标准(C_{il})选用美国1973年车间空气污染的阈上浓度(毫克/立方米).式中的 m_{ij} 代表某工厂废气中 i 污染物的绝对排放量(吨/年).根据计算结果确定以下四个工厂为排放废气的主要污染源:(1)电厂(64.85,率指数,后略);(2)化工实验厂(12.42);(3)炼焦厂(8.95);(4)油毡厂(4.82).

2. 确定废水中的主要污染源:由于可以选定毒性、感官、卫生、生化、污灌等五种标准系列,因此,废水中主要污染源和污染物的确定可以得到五组结果.此外,还可以采用综合指标,其求得的方法有两种:一是综合平均指标,即取五种指标的算术平均值,二是综合最小指标,即取五种指标中的最小数.按综合平均指标确定的主要污染源有炼焦厂(21.92),造纸厂(18.91),化工二厂(12.95),化工三厂(9.36).

3. 确定排放废渣的主要污染源:根据废渣的毒性及其对环境可能造成的潜在危害,同时考虑到出路问题.将本区所计算的34种工业废渣大体分5类,分别给出经验权系数来代替评价标准进行评价.这5种类型为:有毒废渣(0.1);有害废渣(2);对环境影响较大的废渣(4);对环境有影响的废渣(10);对环境影响不大的废渣(100).计算结果,确定的主要污染源有铁合金厂(21.97)、区化工厂(14.74)、农药一厂(12.02)、化工二厂(11.32).

4. 综合确定的主要污染源:利用上述基本计算公式(5),根据水、气、渣对本区环境的影响程度及其在本区所处的地位,分别

定气、水、渣的权系数 α (0.45)、 β (0.35)、 γ (0.20).计算结果综合确定的主要污染源有电厂(29.93)、炼焦厂(11.63)、化工实验厂(6.98)、化工二厂(6.93)、造纸厂(6.66).

5. 废气中主要污染物的确定:利用上述基本计算公式(1)、(3),确定粉尘、一氧化碳、沥青尾气、二氧化硫、氯化氢、氯气为主要污染物.

6. 废水中主要污染物的确定:也是利用上述公式(1)、(3),根据毒性、感官、卫生、生化、污灌及综合指标分别进行了评价.其中以综合平均指标确定的主要污染物有酚类、氯、重金属、油类、无机盐类五种主要污染物.

7. 计算主要污染物的工厂分担率:所谓主要污染物的工厂分担率,是指某工厂排放的某种污染物占该污染物总排放量的百分比.如东南郊各工厂排放的粉尘是主要污染物,总排放量为7.6万吨/年,共有6个工厂排放,其中电厂的分担率为88.5%,炼焦厂为6.1%,铁合金厂为4%,这样能明确地指出控制粉尘排放的重点工厂.

参 考 文 献

- [1] William, A. Thomas, Indicators of Environmental Quality, p. 1—6 Plenum Press., New York, 1972.
- [2] Thomas, H. M., Carcinogens in the Workplace. Where to Start Cleaning up, *Science* 197, 4310, 1268—1269 (1977).
- [3] Песпамятнов, Т. П. др., Предельно Допустимые Концентрации Вредных Веществ в Воздухе и Воде 1975.
- [37] Gardner, *Annal. Chim. Acta*, 82, 321(1976).
- [38] Janssen, J. H. et al., *Anal. Chim. Acta*, 84, 319(1976).
- [39] Oikawa, K. et al., *Japan J. Pub. Health*, 23, 659(1976).
- [40] Hwang, J. Y. et al., *I. L. AA Application Report on the Arsine Gas Technique*, 1972.
- [41] Haynes, B. W., *At. Absorpt. Newsl* 17, 49 (1978).
- [42] Vijan, P. N. et al., *At. Absorp. Newsl.*, 13, 33 (1974).
- [43] Haynes, B. W., *At. Absorp. Newsl.*, 17, 49 (1978).

(上接第65页)