

• 监测技术 •

塞曼石墨炉原子吸收法测定废水中低含量锡

吴 华¹, 吴福全¹, 姚敏德²

(1. 苏州市环境科学研究所, 江苏 苏州 215004;

2. 苏州市工业园区环境监测站, 江苏 苏州 215021)

摘 要: 试验了集恒温平台石墨炉(STPF)于一体的纵向塞曼效应背景校正, 最大功率升温, 钯作为基体改进剂和峰面积积分(A-s)测定废水中低含量锡的新方法。测定结果表明, 锡含量在 0 μg/L~100 μg/L 范围内呈良好的线性关系, 检测限(3σ) 3.5×10^{-11} g, 特征量为 9.1×10^{-11} g, 相对标准差小于 6%, 回收率在 91%~107% 之间。

关键词: 原子吸收光谱法; 恒温平台石墨炉; 锡; 废水

中图分类号: O 657.31 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2001)03-0029-02

To Determine Low Content Tin in Waste Water Using Zeeman Graphite Furnace AAS

WU Hua¹, WU Fu-quan¹, YAO Min-de²

(1. Suzhou Environmental Science Institute, Suzhou, Jiangsu 215004, China;

2. Environmental Monitoring Station of Suzhou Industrial Zone, Suzhou, Jiangsu 215021, China)

Abstract: New method to determine low content Tin in wastewater was tested. It combined stable temperature platform graphite furnace, undertook correction with vertical Zeeman effect background, took palladium as matrix modifier and peak area integral. The results indicated that there were a good linear relationship when the concentration of Tin within the limit of 0 μg/L~100 μg/L, the detection limit (3σ) was 3.5×10^{-11} g, trait quantity was 9.1×10^{-11} g, relative standard deviation was less than 6%, recovery rate was within 91%~107%.

Key words: AAS; Stable temperature platform graphite furnace; Tin; Wastewater

采用普通石墨炉原子吸收光谱仪测定低含量的锡, 锡的灰化温度不能选得太高或太低。灰化温度高, 锡形成双原子分子 SnO 和 SnCl 的逸散气体而降低原子化效率; 灰化温度低, 干扰基体难以除尽又对锡的测定有抑制作用。今应用恒温平台石墨炉(STPF)法测定废水中低含量锡取得较为满意的效果。

1 试验

1.1 仪器与试剂

PE 4100ZL 纵向塞曼石墨炉原子吸收光谱仪, AS 70 自动进样器, 横向加热涂层平台石墨管, GEM Desktop 操作系统; 锡空心阴极灯。0.500 mg/L 锡标准溶液, 介质为 0.22 mol/L 硝酸, 并用它稀释配成 20.0 μg/L~100.0 μg/L 系列标准溶液; 2 g/L 钯溶液: 称取 0.1 g 海绵钯于 50 mL 容量瓶中, 加浓硝酸(G.R) 1.5 mL, 室温加盖过夜溶解(不可加热), 用 2

次去离子水稀释至刻度, 摇匀。

1.2 锡的 STPF 石墨炉升温程序

波长 224.7 nm; 灯电流 8 mA; 光谱带宽 0.7 nm; 干燥温度 120 °C, 斜坡时间及保持时间分别为 5 s 及 60 s; 灰化温度 1400 °C, 斜坡时间及保持时间分别为 10 s 及 20 s; 原子化温度 2400 °C, 斜坡时间及保持时间分别为 0 s 及 5 s, 停气; 消除温度 2450 °C, 斜坡时间及保持时间分别为 1 s 和 3 s。

1.3 试验方法

将已消化的水样倾入 2 mL 塑料杯中, 置于自动进样器, 自动进样器分别吸取 2 次蒸馏水 5 μL, 基体改进剂溶液 5 μL, 然后一起加入石墨管中, 按照测定锡的 STPF 石墨炉升温程序步骤进行。

收稿日期: 2000-09-04; 修订日期: 2001-02-06

第一作者简介: 吴 华(1962-), 女, 江苏苏州人, 助理工程师, 曾发表论文 10 篇, 现从事环境监测工作。

2 结果与讨论

2.1 酸与酸度的干扰

分别考察了用盐酸、硝酸和高氯酸消化废水样时,对测定锡的影响。 $\varphi(\text{HCl}) = 0.01$ 盐酸和 $\varphi(\text{HNO}_3) = 0.01$ 硝酸对测定无明显影响,而 $\varphi(\text{HClO}_4) = 0.01$ 高氯酸则对测定有严重的抑制作用。今选用 $\varphi(\text{HNO}_3) = 0.01$ 作为酸介质进行测定。

2.2 基体改进剂与提高灰化温度的关系

为消除样品基体对测定元素的干扰,通常加入基体改进剂提高灰化温度,以利于基体的排除。对于锡的测定,加入硝酸铵、磷酸氢铵、硝酸镁和硝酸钙基体改进剂等,均有不同程度的改进效果。Welz^[1]认为,钯可作为多种测定元素的通用基体改进剂,不仅可提高灰化温度,并能明显改善测定灵敏度。据此选用钯作为锡的基体改进剂。锡浓度为 $100 \mu\text{g/L}$, 进样 $20 \mu\text{L}$, 即绝对量为 2 ng 时,分别加入 $6 \mu\text{g}$ 、 $10 \mu\text{g}$ 和 $16 \mu\text{g}$ 钯,结果表明加入钯 $10 \mu\text{g}$ 以上,锡的吸光值($A-s$)不再明显提高,故选择 $10 \mu\text{g}$, 见表1。在该条件下,钯可使锡的灰化温度从 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 提高至 $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, 锡并无损失,废水中干扰基体氯化物及其他盐类亦均可排除。今选择灰化温度 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, 原子化温度 $2400 \text{ }^\circ\text{C}$, 见图1。

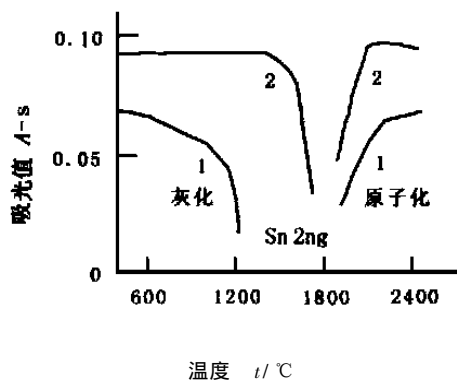


图1 钯对提高锡的灰化温度、原子化温度的影响

表1 钯基体改进剂加入量的选择(Sn 2 ng)

加入量 $m/\mu\text{g}$	0	6	10	16
吸光值 $A-s$	0.027	0.065	0.096	0.095

2.3 校准曲线与清除温度

按 STPF 石墨炉升温程序进行测定,校准曲线最佳范围为 $0 \mu\text{g/L} \sim 100 \mu\text{g/L}$, 线性回归方程为 $A_{A-s} = 0.001 + 0.048X$, $\gamma = 0.9998$ 。必须指出,对锡的测定,锡存在记忆效应,清除温度的选择对

γ 值的影响至关重要,如果清除温度选择不够,校准曲线便往纵轴弯曲,导致校准曲线线性变差,且截距总是负值。从表2看出,当清除温度在 $2450 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,石墨管中残留的锡已被清除,使校准曲线线性得到最佳。考虑到 STPF 石墨炉最大升温尽量不超过 $2500 \text{ }^\circ\text{C}$, 故选择清除温度为 $2450 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

表2 清除温度对 γ 值的影响

清除温度 $t/^\circ\text{C}$	2400	2450	2500
相关系数 γ	0.996	0.9995	0.9999
截距 a	-0.003	0.001	0.001

2.4 特征量与检测限

用锡校准曲线的斜率求出 1% 吸收的特征量为 $9.1 \times 10^{-11} \text{ g}$ 。对锡的空白溶液连续测定 11 次,按 $L = 3S_b/k$ 公式求得检测限为 $3.5 \times 10^{-11} \text{ g}$ 。

2.5 共存离子的影响与消除

试验表明,绝大多数共存离子基本不干扰锡的测定,仅 500 倍的 Zn^{2+} 、 Si^{4+} 、 Na^+ 和 2×10^4 倍的 ClO_4^- 对锡的测定有抑制作用,其回收率仅分别为 75% 、 71% 、 56% 和 45% 。但加入基体改进剂 Pd $10 \mu\text{g}$, 使用灰化温度为 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, 回收率可达到 90% 以上,基本消除了干扰离子的影响。

2.6 废水样测定与回收率

吸取废水样 50 mL 于 100 mL 烧杯中,加入浓硝酸 2 mL , 在电炉上低温加热,蒸至约 25 mL , 移入 50 mL 容量瓶中,用 2 次蒸馏水稀释至刻度,摇匀。按 STPF 石墨炉升温程序进行测定,结果列表 3。从表 3 看出,对同一废水样连续测定 6 次,相对标准差小于 6% , 对不同含量的废水样进行不同量的加标,回收率在 $90.6\% \sim 107\%$ 之间。

表3 废水样中锡的测定结果($n=6$) $\mu\text{g/L}$

废水样	x	加标量	回收率 /%	RSD /%
轻工	13.5	10.0	90.6	5.2
矿区	23.8	20.0	107	5.4
厂区	32.4	30.0	92.3	4.5

[参考文献]

- [1] Schlemmer G, Welz B. Palladium and Magnesium Nitrates and More Universal Modifier for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry[J]. Spectrochim Acta, 1986, 41(B) (11): 1157-1165.