

石墨炉原子吸收法在环境样品测定中的应用

姚敏德¹, 陈小芒², 李绍南²

(1. 苏州市工业园区环境监测站, 江苏 苏州 215021; 2. 苏州市环境监测中心站, 江苏 苏州 215004)

摘要: 评述了石墨炉原子吸收光谱法在环境样品测定中的应用, 内容包括装置与技术、水与废水、土壤与底质, 以及大气与废气。

关键词: 石墨炉原子吸收法; 环境样品; 评述

中图分类号: X 830.2

文献标识码: A

文章编号: 1006-2009(2001)05-0022-03

Application of GF AAS Determination for Environmental Samples

YAO Ming-de¹, CHEN Xiao-mang², LI Shao-nan²

(1. Suzhou Municipal Industrial Park Environmental Monitoring Station, Suzhou, Jiangsu 215021, China;

2. Suzhou Municipal Environmental Monitoring Station, Suzhou, Jiangsu 215004, China)

Abstract: The paper reviewed the application of graphite furnace atomic absorption spectrometric determination for environmental sample, including installation and technique, water and waste water, soil and sediment as well as air and wasted gas.

Key words: GF-AAS; Environmental samples; Review

对环境样品中痕量金属元素的分析, 国内大都采用石墨炉原子吸收光谱法。下面介绍石墨炉原子吸收法在环境样品测定中的应用。

1 装置与技术

普通石墨炉原子吸收光谱仪的装置与技术经过不断地改进和完善, 现今已成为一种更为理想的综合技术—恒温平台石墨炉(STPF)技术。STPF包括最大功率升温、L'VOV平台、基体改进剂、热解涂层石墨管、峰面积积分读取方式和塞曼效应背景校正等多项技术^[1,2]。马怡载等^[3]应用这项技术以及他们的热解石墨管通过试验得到的几种元素的实验特征质量(M_{expe})可与理论计算特征质量(M_{calc})趋于一致, 从而有望实现无需任何标准样品就可测定分析物含量的“绝对分析”。

葛伊莉等^[4]采用自制的石墨探针石墨炉技术, 可方便地将样品收集或直接加在探针上, 待石墨炉达到恒温, 再将石墨探针插入石墨炉进行测定, 无需加任何基体改进剂便能消除基体对测定的干扰。莫胜钧等^[5]在石墨管内衬钽管或者用难熔金属 Ta、Zr、W、Mo 或 La 等^[3,6-9]涂覆石墨管均可

消除基体干扰, 并提高待测元素的灵敏度。苏文周等^[10]指出, 以往为增加石墨管的进样量在其两边做成的凸环会对 Pb、Cu 的测定过程产生记忆效应, 若将凸环磨平记忆效应则随之消失。

李攻科等^[11]研究了在有效控制及消除基体干扰的基础上, 在一定的原子化温度范围内, Ag、As、Bi、Cd、Cr、Fe、Hg、Ni 和 Sb 等 18 种元素的理论原子化效率与原子化温度呈线性递增关系, 其线性相关系数 r 和斜率分别在 0.994~0.993 和 0.06~0.07 之间, 吴华等^[12,13]较系统地讨论了石墨炉升温程序中干燥和灰化步骤的技术及参数选择必须遵循的规则。

杨宝贵等^[14]利用石墨炉原子吸收法研究了双原子分子吸收的测定。方法是以 Pb 空心阴极灯 261.44 nm 在 pH 3.5~7.0 范围, 加入过量的 Al 使之与样品中的 Cl 生成双原子分子 AlCl, 测定 AlCl 的吸光度, 从而间接测定痕量元素 Cl。

收稿日期: 2000-09-18; 修订日期: 2001-09-11

第一作者简介: 姚敏德(1962-), 男, 江苏苏州人, 工程师, 大学, 从事环境监测与管理工作。

2 水与废水

近期国内对水与废水中的痕量金属元素的测定,仍以普通石墨炉原子吸收光谱法为主^[7,15,18,21,24],与此同时 STPF 技术也开始得到应用^[1,3,4,19,20,22,25]。为了消除基体干扰,提高待测

元素的灵敏度,广泛使用基体改进剂,金属类有 Pd、Ni 和 Co 等,盐类有镁盐、铵盐、镧盐等。近期报道测定元素的特征质量、检出限、相对标准偏差、回收率及测定浓度范围等概况见表 1。

另外,邬家祥等^[22]为缩短测定时间将升温程

表 1 近期石墨炉法测定水样中痕量元素的概况

| 元素 | 石墨管类型 | 基体改进剂 | 特征质量 <i>m</i> / pg | 检出限 / pg | 相对标准偏差 / % | 回收率 / % | 测定范围 ρ / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | 文献 |
|-----------------|---------|---------|-----------------------|-------------|---------------|------------|--|-----------|
| Al | 普通 | Ca-抗坏血酸 | 未报道 | 0.84~20 | < 7 | 95~108 | 0~20 | [15,16] |
| As | 普通,平台 | 氯化锆 | 1~15 | 12~50 | < 13 | 93~105 | 0~80 | [1,17] |
| Be | 普通,平台 | 无 | 10 | 0.4 | < 11 | 92~105 | 0~5 | [18,19] |
| Bi | 普通,平台 | 钯,镁盐 | 10 | 未报道 | < 5 | 90~110 | 未报道 | [20] |
| Cd | 普通,STPF | 钯,锆,镧 | 1.0 | 0.25 | < 2 | 92~110 | 0~20 | [1,21~23] |
| Cr | 普通,STPF | 无 | 7 | 未报道 | < 4 | 96~104 | 未报道 | [26,27] |
| Cu | 涂镧,STPF | 钯,锆盐 | 17 | 6~38 | < 3 | 93~100 | 0~50 | [1,22,26] |
| Pb | 普通,STPF | 钯,锆盐 | 12 | 4~25 | < 5 | 95~105 | 0~50 | [1,22] |
| Se | 普通 | 无 | 1.4 | 7.2 | < 3 | 98~102 | 0~60 | [24] |
| Sn | 普通,涂锆 | 无 | 8 | 27 | < 7 | 80~103 | 0~200 | [25] |
| Zn ^① | 普通,涂锆 | 无 | 27 | 8 | | 87 | 0~20 | [28] |

① 采用次灵敏线 307.6 nm 测定。

序中的灰化一步省去,干燥后直接原子化测定 Pb 和 Cd。刘京等^[18]对废水中 Be 的测定方法作了评述。魏金城等^[29]选用次灵敏线 231.1 nm 测定废水中的 Sb,可消除基体 Cu 和 Al 的谱线干扰。

3 土壤和底质

吴华等^[30]研究了应用 STPF 技术对土壤和底质中的 Cd 和 As 进行测定。曹茂林等^[31,32]应用 STPF 技术测定土壤中的 Cd。涂五二等^[33]采用悬浮进样普通石墨炉法测定土壤中的 Cd。选用 pH 值为 10,浓度为 0.007 mol/L 草酸铵作为稳定剂直接测定悬浮液,效果好。而李蓉^[34]是加入 1.5 g/L 磷酸铵作为基体改进剂,对粘度 $d_p \leq 5 \mu\text{m}$ 悬浮物中 Bi 的测定也是成功的,可使 Bi 吸收的双峰变为单峰,测定更为准确。郑庆华等^[35]利用微波消解海洋沉积物样品,石墨炉原子吸收法测定其中的 Cr。马怡载等^[3]应用热解石墨管和锆,再加入基体改进剂酒石酸测定土壤和沉积物中的 Sn。

4 大气与废气

葛伊莉等^[36,37]采用自制的石墨探针直接收集大气中的微颗粒物(APM),待石墨炉达到恒温后,将自制的石墨探针插入进行测定,Ag 和 Cd 的

检出限分别为 11.7 pg 和 1.86 pg,相对标准偏差均小于 4%。陈素兰等^[38]以王水消解样品,用 STPF 技术测定空气散源中的 Cd 和 Ni,采样体积为 10 m^3 ,检出限(标准状态下)分别为 $9.5 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$ 和 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3$ 。

5 结论

从表 1 和上述分析中可以看出,采用石墨炉原子吸收光谱法测定环境样品中的痕量元素,灵敏度高,应用范围广。该技术有待环境监测分析工作者进一步开发、研究和推广。

[参考文献]

- [1] 吴华,吴福全,李绍南.纵向塞曼恒温平台石墨炉原子吸收连续测定环境水样中痕量元素镉砷铜铅[J].中国环境科学,1988,18(4):374~375.
- [2] 吴华,吴福全,李绍南.塞曼效应在原子吸收的应用[J],中国环境监测,1988,13(1):51~52.
- [3] 马怡载,王晓慧.用热解石墨管和锆+酒石酸改进剂测定环境样品中锡[J].环境化学,1988,17(4):393~395.
- [4] 葛伊莉,周立群,张必武,等.石墨探针直接收集和石墨炉原子吸收法测定大气微颗粒物中痕量镉[J].光谱学与光谱分析,1998,18(4):446~448.
- [5] 莫胜钧,汤又文,梁勇.人体脏器中钼的石墨原子吸收测定

- 方法[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(2): 200~ 201.
- [6] 林淑钦, 陈树榆, 陈永立. 金属涂层石墨管石墨炉对生物样品中微量镉的测定影响[J]. 环境化学, 1998, 17(1): 79~ 83.
- [7] 何 滨, 吴 迪, 江桂斌. 涂铅石墨管石墨炉原子吸收测定水中有机锡和无机锡[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(5): 718~ 720.
- [8] 周立群, 蔡火操, 葛伊莉, 等. 石墨探针- 石墨炉原子吸收光谱法测定人发中痕量镉的研究[J]. 理化检验(化学分册), 1999, 35(8): 355~ 358.
- [9] 周 健, 孙 昕. 钨盐涂覆- GFAAS 法测定肿瘤患者体内痕量镉[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(4): 604~ 605.
- [10] 苏文周, 卓召模. 石墨炉原子吸收光谱法测定铅铜记忆效应的消除[J]. 分析测试学报, 1999, 18(5): 38~ 39.
- [11] 李攻科, 杨秀环, 张展霞. GFAAS 中理论原子化效率与原子化温度的关系研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(1): 76~ 78.
- [12] 吴 华, 李绍南. 石墨炉升温程序的干燥技术[J]. 中国环境监测, 1997, 13(3): 55~ 56.
- [13] 吴 华, 李绍南. 石墨炉升温程序的灰化技术[J]. 中国环境监测, 1998, 14(3): 32~ 34.
- [14] 杨宝贵, 施荫玉. 石墨炉双原子吸收光谱法测定微量氯[J]. 理化检验(化学分册), 2000, 36(6): 252~ 254.
- [15] 魏金城, 贾生元. 石墨炉原子吸收分光光度法测定水中铝[J]. 环境监测管理与技术, 1998, 10(5): 30~ 31.
- [16] 汪 春, 郝庆玲. 石墨炉原子吸收法直接测定水中铝[J]. 环境化学, 1998, 17(5): 508~ 510.
- [17] 李文景, 陈淑英. 氢氧化锆作基体改进剂石墨炉原子吸收法直接测定水中砷[J]. 理化检验(化学分册), 1999, 35(4): 184~ 186.
- [18] 刘 京, 齐文启, 岳海琴. 石墨炉原子吸收法测定水和废水中铍的评价[J]. 中国环境监测, 1988, 14(5): 9~ 11.
- [19] 孙 昕. 塞曼效应石墨炉原子吸收法测定河水中微量铍[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(11): 607~ 609.
- [20] 王克初, 肖志德. 石墨炉平台技术测定痕量铍- 铍、硝酸镁作基体改进剂[J]. 理化检验(化学分册), 2000, 36(2): 89~ 90.
- [21] 刘敏玲, 刘宝顺. 石墨炉原子吸收光谱法测定海河下游水中镉[J]. 中国环境监测, 1997, 13(2): 20~ 21.
- [22] 邬家祥. 快速塞曼石墨炉原子吸收法测定饮用水中的痕量镉和铅[J]. 光谱学与光谱分析, 1988, 18(1): 88~ 90.
- [23] 王晓慧, 齐文启, 刘延良. 多道石墨炉原子吸收法测定水中的 Cu、Zn、Cd[J]. 环境监测管理与技术, 1998, 10(4): 10~ 13.
- [24] 魏金城, 朱 团. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中痕量硒[J]. 理化检验(化学分册), 2000, 36(8): 369.
- [25] 高 焱, 张怀斌, 王存峰. 石墨管涂层测定环境样品中锡[J]. 中国环境监测, 1995, 13(4): 30~ 31.
- [26] 王招鸿. 塞曼石墨炉原子吸收法测定饮用水中痕量铜铬[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(4): 617~ 618.
- [27] 李 琳, 冯易君, 黄淦泉. 氢氧化锆共沉淀浮选石墨炉原子吸收测定水中铬[J]. 光谱学与光谱分析, 1998, 18(3): 354~ 356.
- [28] 能凯航. 石墨炉原子吸收法测定锌的研究[J]. 中国环境监测, 1999, 15(4): 33~ 34.
- [29] 魏金城, 贾生元. 石墨炉原子吸收法测定废水中的锑[J]. 环境监测管理与技术, 1999, 11(3): 38.
- [30] 吴 华, 吴福全, 李绍南. 纵向塞曼效应恒温平台石墨炉原子吸收法测定土壤、底质中砷和镉[J]. 环境监测管理与技术, 1999, 11(4): 20~ 21.
- [31] 曹茂林, 越晓健. 恒温平台石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的镉[J]. 环境科学与技术, 1999, (3): 48~ 49.
- [32] 曹茂林. 恒温平台石墨炉原子吸收法测定土壤中的镉[J]. 理化检验(化学分册), 1999, 35(4): 178.
- [33] 涂五二, 隋 梦. 草酸铵作稳定剂石墨炉原子吸收法直接测定土壤中悬浮物中微量镉[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(6): 861~ 862.
- [34] 李 蓉. 悬浮物进样石墨炉原子吸收测定土壤中铋[J]. 理化检验(化学分册), 1998, 34(8): 301.
- [35] 郑庆华, 张观希. 微波消解- AAS 联用测定海洋沉积物中重金属[J]. 仪器仪表与分析监测, 1999, (3): 45~ 47.
- [36] 葛伊莉, 周立群, 张必武, 等. 石墨探针直接收集和石墨炉原子吸收法测定 APM 中痕量镉[J]. 光谱学与光谱分析, 1998, 18(4): 446~ 448.
- [37] 葛伊莉, 周立群, 张必武, 等. 石墨探针收集和石墨炉原子吸收法测定 APM 中痕量银[J]. 环境化学, 1998, 17(2): 191~ 192.
- [38] 陈素兰, 郁建桥. 原子吸收法测定空气污染源中镉和镍[J]. 环境监测管理与技术, 1998, 10(2): 33~ 34.

本栏目责任编辑 聂明浩 姚朝英

• 动态 •

日本逐步颁布室内空气污染物标准

日本厚生省为制定居室病的防治对策, 对室内污染物质的标准值进行研制, 现已制定 3 种物质的标准: 甲苯 $266 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 二甲苯 $870 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 对二氯苯 $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。今后还将制定毒死蜱、乙苯、苯乙烯和酞酸酯 4 种物质的室内标准。

洪蔚编译自《资源环境对策》2000, Vol36 No11