

# 石墨炉原子吸收法测定空气中的铍及其化合物

郭瑞娣, 刘华良

(江苏省疾病预防控制中心理化检验所, 江苏 南京 210009)

**摘要:** 采用石墨炉原子吸收法测定铍及其化合物, 用微孔滤膜采集空气样品, 经硝酸/高氯酸混合液消解, 以硝酸镁为基体改进剂。方法线性范围为  $0.100 \mu\text{g/L} \sim 3.00 \mu\text{g/L}$ , 最低检出质量浓度为  $1.7 \times 10^{-5} \text{mg/m}^3$  (按采样体积 75 L 计), 3 个加标质量水平的相对标准偏差为 3.8% ~ 4.5%, 回收率为 93% ~ 102%。

**关键词:** 铍; 石墨炉原子吸收法; 硝酸镁; 空气

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2012)05-0053-02

## A Method for Determination of Beryllium and Its Compounds in Air by GFAAS

GUO Rui-di, LIU Hua-liang

(Institute of Physical and Chemical Analysis, Jiangsu Provincial Center of Disease Prevention and Control, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

**Abstract:** A method for determination of beryllium and its compounds in the air was established by using GFAAS. Air samples were collected by microporous filtering film which digested by perchloric acid-nitric acid with magnesium nitrate as matrix modifier. Calibration curves of the method exhibited linearity in a range between  $0.100 \mu\text{g/L}$  and  $3.00 \mu\text{g/L}$ . Detection limit was  $1.7 \times 10^{-5} \text{mg/m}^3$  (sampling volume 75 liters). RSD of 3 levels spiked samples ranged from 3.8% to 4.5%. The recoveries ranged from 93% to 102%.

**Key words:** Beryllium; GFAAS; Magnesium nitrate; Air

铍及其化合物毒性极强, 金属铍和可溶性铍进入皮肤可致皮肤溃疡、肉芽肿, 短期吸入可溶性铍盐可致急性化学性肺炎。呼吸道为铍的主要侵入途径, 长期吸入少量金属铍或氧化铍可致肺内肉芽肿<sup>[1]</sup>。根据工作场所相关卫生标准<sup>[2]</sup>, 空气中有毒物质短时间接触容许浓度 (Permissible Concentration - Short Term Exposure Limit, PC - STEL) 为  $0.001 \text{mg/m}^3$ , 时间加权平均容许浓度 (Permissible Concentration - Time Weighted Average, PC - TWA) 为  $0.0005 \text{mg/m}^3$ 。关于空气中铍及其化合物的测定, 现有国家标准方法为桑色素荧光分光光度法, 操作繁琐, 化学反应步骤多, 灵敏度低<sup>[3]</sup>。今采用石墨炉原子吸收法测定空气中的铍及其化合物, 以硝酸镁为基体改进剂, 方法灵敏度高, 精密度与准确度良好。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

PE AA-800 型原子吸收光谱仪、铍空心阴极灯、热解涂层石墨管, 美国 Pekin Elmer 公司; EG 20B 型电热板 (控制温度  $\pm 2^\circ\text{C}$ ), 北京莱伯泰科仪器公司; 微孔滤膜 (孔径  $0.8 \mu\text{m}$ ); 粉尘采样器 (流量  $5 \text{L/min} \sim 30 \text{L/min}$ )。

$10.0 \text{mg/L}$  铍标准溶液 (BW 3032), 购于国家标准物质中心;  $5 \text{g/L}$  镁溶液、 $5 \text{g/L}$  钙溶液、 $5 \text{g/L}$  铝溶液、 $5 \text{g/L}$  锶溶液、 $5 \text{g/L}$  抗坏血酸溶液, 分别用硝酸镁、硝酸钙、硝酸铝、硝酸锶、抗坏血酸 (分析纯) 配制; 试验用水均为去离子水, 所用酸均为优级纯。

#### 1.2 样品采集

收稿日期: 2011-10-17; 修订日期: 2012-07-04

基金项目: 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题基金资助项目 (PCRRF09011)

作者简介: 郭瑞娣 (1953—), 女, 江苏江阴人, 副主任技师, 大学, 主要从事理化检验工作。

样品采集参照《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》(GBZ 159-2004)执行。

### 1.3 样品处理

将采过样的滤膜放入50 mL三角烧瓶中,加入5 mL硝酸/高氯酸混合消解液(体积比为9:1),瓶口加放小漏斗,置于电热板上加热消解,温度控制在200℃左右。待消解液近干时,从电热板上取下,加入5 mL 1%硝酸溶液溶解残渣,并用去离子水转移至25 mL比色管中,定容待测。样品空白对照操作同上。

### 1.4 仪器工作条件

灯电流25 mA;波长234.9 nm;狭缝0.7 nm;塞曼扣背景;保护气体为氦气;测量方式为峰面积。

石墨炉升温程序:干燥温度80℃~120℃,干燥时间30 s;灰化温度1400℃,灰化时间30 s;原子化温度2350℃,原子化时间5 s;清除温度2550℃,清除时间3 s。氦气流量250 mL/min,原子化时停气。PE AA-800型原子吸收光谱仪采用横向加热,纵向交流塞曼效应扣背景,效果良好。

### 1.5 标准曲线绘制

将10.0 mg/L铍标准溶液用0.15%硝酸溶液逐级稀释成0 μg/L、0.100 μg/L、0.400 μg/L、0.800 μg/L、1.20 μg/L、1.60 μg/L、2.00 μg/L标准溶液系列,由仪器自动进样20 μL,并同步自动加入4 μL 5 g/L镁溶液,在上述仪器工作条件下测定,以峰面积对应质量浓度绘制标准曲线。

### 1.6 样品测定

按标准系列相同操作条件测定样品和空白对照溶液,将测得的吸光值减去空白对照吸光值后,由标准曲线查得铍的质量浓度( $\rho$ , μg/L)。根据公式(1)计算空气中铍的质量浓度( $X$ , mg/m<sup>3</sup>):

$$X = \rho \times 25 / (V_0 \times 1000) \quad (1)$$

式中: $V_0$ 为标准采样体积, L;25为样品溶液体积, mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 消解液的选择

取12张微孔滤膜,分别加入0.06 μg铍,自然干燥,放置过夜。次日,将滤膜平均分为2组,分别用5 mL硝酸/高氯酸混合液(体积比为9:1)和5 mL硝酸消解后,定容至50 mL测定,回收率分别为99.6%和93.6%。为了达到更好的消解效果,该试验选择硝酸/高氯酸混合液(体积比为9:1)作

为消解液。

### 2.2 基体改进剂的选择

分别以5 g/L镁溶液、钙溶液、铝溶液、锶溶液、抗坏血酸溶液作为基体改进剂,测定滤膜样品中的铍,吸光值均得到大幅提高。试验还发现,5种基体改进剂的增敏效果有较大差异。钙溶液的增敏效应最大,但不稳定,原子化阶段有时会出现双峰,造成吸光值降低。镁溶液的增敏效果略差,但原子吸收峰形和重现性好,背景吸收很小,精密度和回收率最高。因此,该试验选择硝酸镁作为基体改进剂<sup>[4-5]</sup>。

镁对铍的灰化温度有显著影响,可将其从1000℃提高到1800℃,而且铍基本无损失。当灰化温度为1100℃时,镁可以使铍的吸光值增加2.3倍;当灰化温度为1500℃时,吸光值增加12.3倍。考虑到石墨管的使用寿命,该试验选择灰化温度为1400℃。

在20 μL样品中,分别加入1 μL、2 μL、3 μL、5 μL、6 μL、7 μL、10 μL镁溶液后测定。试验结果表明,当加入体积为1 μL~4 μL时,吸光值逐渐增加;当加入体积为4 μL~6 μL时,吸光值趋向恒定,再增加体积则开始下降。因此,该试验选择加入4 μL镁溶液。

### 2.3 方法线性范围与最低检出质量浓度

用该方法测定0.100 μg/L~3.00 μg/L范围的铍标准溶液系列,线性关系良好,相关系数 $r$ 均>0.999。考虑到实际样品浓度较低,在日常工作中,采用0.100 μg/L~2.00 μg/L范围的标准溶液系列,标准曲线回归方程为 $y = 0.04122x$ 。

平行测定12次滤膜空白,计算标准偏差,以10倍标准偏差确定方法检出限为0.05 μg/L。按采样体积75 L计,该方法对空气中铍的最低检出质量浓度为 $1.7 \times 10^{-5}$  mg/m<sup>3</sup>。

### 2.4 精密度与加标回收试验

取18张微孔滤膜,按6张一组分成3组,分别加入0.015 μg、0.025 μg、0.035 μg铍,自然干燥,放置过夜。次日消解后定容至50 mL,每天每组测定2个样品,连续测定3 d。3个加标质量水平组的相对标准偏差分别为4.5%、4.0%、3.8%,回收率分别为93%~102%、95%~102%、95%~101%。

(下转第63页)

采集某公司有组织废气平行样品,同时在吸收液中加入 100  $\mu\text{L}$  100 mg/L 丙烯酸标准中间液(即加标 1.00 mg/L)后采集加标样品,用该方法测定,结果见表 1。

表 1 样品测定与加标回收试验结果  
Table 1 Test results of samples and recovery

| 样品测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 相对偏差<br>/ % | 加标样测定值<br>$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 回收率<br>/ % |
|--|-------------|--|------------|
| 0.29   | 3.4         | 1.21   | 91.5       |
| 0.10   | 10.5        | 1.02   | 92.5       |
| 0.54   | 3.8         | 1.55   | 102        |

### 3 结语

采用离子色谱法测定废气中的丙烯酸,方法采样效率高,操作简便,灵敏度高,精密度和准确度良好,丙烯酸根离子与其他几种常见阴离子分离良好,不易受到干扰。该方法避免了气相色谱法分析样品时对色谱柱的损伤,减少了有机溶剂的使用,

较文献[1]报道的方法检出限( $1.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ )低,拓宽了检测范围。

#### [参考文献]

- [1] 张晓晖. 毛细管气相色谱法测定工作场所中的丙烯酸[J]. 中国职业医学, 2005, 32(1): 51-52.
- [2] 顾海东, 史永松. 气相色谱法测定大气中的丙烯酸及其酯类化合物[J]. 化学分析计量, 2002, 11(1): 28-29.
- [3] 阮征, 钱亚玲, 卢秀静, 等. 工作场所空气中丙烯酸测定方法研究[J]. 中国职业医学, 2007, 34(3): 228-229.
- [4] 林小葵, 李玉萍, 冯婉丽, 等. 高效液相色谱法测定工作场所空气中丙烯酸[J]. 中国卫生检验杂志, 2010(5): 1014-1015.
- [5] 朱民, 陆幽芳, 陈守建. 离子色谱法测定水中  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的实践[J]. 环境监测管理与技术, 1994, 6(3): 28-30.
- [6] 丁雪梅, 王红斌, 高路, 等. 抑制型电导-离子色谱法测定水中无机阴离子[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(6): 58-60.

本栏目责任编辑 姚朝英

(上接第 54 页)

#### 2.5 共存离子干扰

试验了生产和使用现场可能共存的 24 种阳离子和 2 种阴离子对 1  $\mu\text{g}/\text{L}$  铍测定的影响。结果表明 7 mg/L 的  $\text{Pb}^{2+}$ , 8 mg/L 的  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , 12 mg/L 的  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , 60 mg/L 的  $\text{Ba}^{2+}$ , 80 mg/L 的  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{B}^{4+}$ , 500 mg/L 的  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , 600 mg/L 的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  对测定无干扰<sup>[6-8]</sup>。

#### 2.6 样品保存稳定性试验

取 30 张微孔滤膜,分别加入 0.04  $\mu\text{g}$  铍,自然干燥,于室温下放置。分别在当天、第 3 天、第 5 天、第 7 天、第 14 天用该方法测定 6 个样品,观察样品保存的稳定性。试验结果表明,第 14 天的测定值与当天测定值相比,下降率 < 9.1%,表明样品至少可以保存 14 d。

### 3 结语

采用石墨炉原子吸收法测定铍,方法操作简便,灵敏度高,分析速度快,线性范围、精密度、回收

率、样品稳定性等各项技术指标均符合方法学要求,适用于工作场所空气中铍及其化合物的监测。

#### [参考文献]

- [1] 何风生. 中华职业医学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1999: 253-256.
- [2] 中华人民共和国卫生部. GBZ 2.1-2007 工作场所有害因素职业接触限值(第 1 部分: 化学有害因素)[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2007.
- [3] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 160.3-2004 工作场所空气有毒物质测定 铍及其化合物[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [4] 郭瑞娣. 石墨炉原子吸收法测定水源水、饮用水中痕量铍[J]. 卫生研究, 1997, 26(2): 96-97.
- [5] 宋建刚. 硝酸镁对 GFAAS 法测定微量铍的基体改进效应[J]. 光谱实验室, 2006, 23(6): 1299-1302.
- [6] 陆文娟, 叶国英. 两种原子吸收法测定环境水样中铍的比较[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(2): 54-55.
- [7] 曹杰山. 火焰原子吸收分光光度法测定生活垃圾堆肥产品中铅[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(6): 28-30.
- [8] 李述信. 原子吸收光谱分析中的干扰消除方法[M]. 北京: 北京大学出版社, 1987: 345-348.