

悬浮液直接进样石墨炉原子吸收法测定湖泊底泥中的铅

戴秀丽

(无锡市环境监测中心站,江苏 无锡 214023)

摘要:试验了悬浮液直接进样平台石墨炉原子吸收分光光度法测定湖泊底泥中的铅。方法特征灵敏度为 $2.1 \times 10^{-11} \text{ g}/0.0044(A \cdot s)$,检测限(3 σ)为 $2.5 \times 10^{-11} \text{ g}$,相对标准差($n=6$)小于 4%,加标回收率在 90%~110%之间。

关键词:石墨炉原子吸收法;铅;悬浮液;底泥

中图分类号:O657.31

文献标识码:B

文章编号:1006-2009(2002)01-0030-02

To Determine Pb in Lake's Sediment with Directive Sample Injection of Suspension and Graphite Furnace AAS

DAI Xiu-Li

(Wuxi Environmental Monitoring Center, Wuxi, Jinagsu 214023, China)

Abstract: To determine Pb in lake's sediment with directive sample injection of suspension and graphite furnace AAS. The sensitivity was $2.1 \times 10^{-11} \text{ g}/0.0044(A \cdot s)$, detection limit(3 σ) was $2.5 \times 10^{-11} \text{ g}$, relative standard deviation ($n=6$) was 4%, sampling recovery rate was between 90%~110%.

Key words: Graphite furnace AAS; Pb; Suspension; Sediment

用于痕量分析的石墨炉原子吸收法,只要样品均匀,无论是溶液、悬浮液,还是固体样品均可直接进样测定。将样品制成悬浮液,兼有溶液均匀和固体样品不需消解的优点,从而避免了沾污和损失^[1]。今在前人工作的基础上^[2],建立了一种应用琼脂悬浮液直接进样石墨炉原子吸收法测定湖泊底泥中铅的方法,取得满意的效果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

PE4100型原子吸收光谱仪,HGA-700型石墨炉装置;AS-72型自动进样器;铅空心阴极灯。40.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 铅标准溶液A:用0.22 mol/L HNO₃稀释1000 mg/L铅标准储备液而成;1.5 g/L琼脂(青岛海洋渔业公司生产)溶液:称取1.5 g琼脂于大烧杯中,加入0.6 L水,浸泡过夜,加热直到微沸,保持微沸状态至溶液透明,补加水至1 L,冷却;40.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 铅标准悬浮液B:用1.5 g/L琼脂溶液稀释1000 mg/L铅标准储备液,现用现配;5 g/L磷酸二氢铵(优级纯)溶液。

1.2 仪器工作参数

原子吸收光谱仪测铅工作参数见表1。

表1 仪器工作参数

波长 / nm	灯电流 / mA	狭缝 / nm	基体改进剂 / μL	进样量 / μL	载气 A / ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)
283.3	7.5	0.7	10	20	300

原子化阶段停气;测量方式峰面积积分(A \cdot s)。

1.3 石墨炉升温程序

石墨炉升温程序(采用最大功率升温)见表2。

表2 石墨炉升温程序

温度 /	斜坡升温时间 / s	保持时间 / s
干燥	80	10
	120	10
灰化	800	5
原子化	2300	0
清除	2400	1

收稿日期:2001-05-17;修订日期:2001-10-08

作者简介:戴秀丽(1966-),女,江苏海门人,工程师,学士,从事环境监测和环境评价工作。

1.4 测定方法

称取经风干通过 200 目筛的底泥样品 0.100 g 于 25 mL 比色管中,加入少量 1.5 g/L 琼脂溶液,摇匀使样品润湿浮起,再用该琼脂溶液定容,盖好塞子用力振摇或用玻璃棒搅拌 2 min。吸取此悬浮液 2.0 mL 于 10 mL 比色管中,仍用此琼脂溶液定容,用力振摇 2 min,将悬浮液倒入 2 mL 塑料样品杯中置于自动进样器相应位置,自动进样器首先吸取 5 g/L 磷酸二氢铵基体改进剂 10 μL,再吸取样品悬浮液 20 μL,然后一起加入石墨管中,用表 2 升温程序和峰面积积分法测定吸收信号。

2 结果与讨论

2.1 样品悬浮液的稳定性

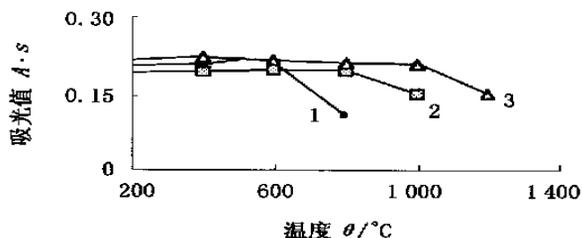
试验表明,在常温下,琼脂悬浮液的浓度在 1.5 g/L 左右,其流动性和对底泥样品的悬浮能力都比较理想,样品悬浮液经过 2 min 搅拌即使放置 36 h 也不会出现沉降现象,且测得的吸光值(面积积分)几乎不变。

2.2 干燥温度及时间

底泥样品琼脂悬浮液与水溶液不同,没有明显的沸点,其干燥步骤需先用 80 °C 低温,20 s 时间,再用 120 °C 较高温度和 20 s 时间,其斜坡升温时间均为 10 s 的两步程序进行,这样才可确保样品缓慢而完全干燥。

2.3 灰化温度及时间

用热解平台石墨管,分别以自动进样器进样铅标准溶液 A 和铅标准悬浮液 B 各 20 μL 以及 20 μL 铅标准悬浮液 B 加 5 g/L 磷酸二氢铵溶液 10 μL,根据其测定结果分别绘制吸光值(A·s)与灰化温度线,见图 1。



1——铅标准溶液 A; 2——铅标准悬浮液 B;
3——铅标准悬浮液 B 加磷酸二氢铵溶液

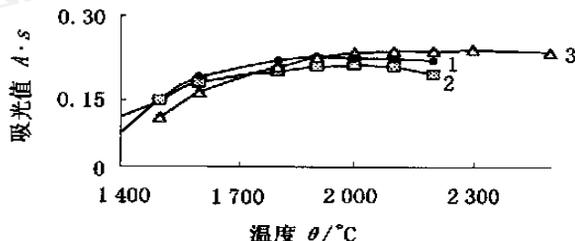
图 1 铅的灰化温度曲线

由图 1 看出,含 0.22 mol/L HNO₃ 的铅标准溶

液 A,其最大灰化温度为 550 °C;含 1.5 g/L 琼脂的铅标准悬浮液 B,灰化温度可提高到约 700 °C;当自动进样器吸入 5 g/L 磷酸二氢铵溶液,再吸入铅标准悬浮液 B 进行测定,铅的灰化温度又提高至 1 000 °C。选择灰化温度 800 °C,灰化时间 30 s,可使干扰的背景吸收降至 0.2~0.4 吸光值(A·s),它可用氘灯扣除,故选择该温度为灰化温度和时间。

2.4 原子化温度和时间

在考察原子化温度的试验中,铅标准溶液 A 的原子化温度在 1 600 ~1 800 °C 之间,吸光值出现平台;铅标准悬浮液 B 的原子化温度在 1 800 ~2 100 °C 出现平台;当铅标准悬浮液 B 再加磷酸二氢铵溶液进样后,则原子化温度在 1 900 ~2 400 °C 出现平台(见图 2)。此试验选择铅原子化温度为 2 300 °C,时间 5 s。



1——铅标准溶液 A; 2——铅标准悬浮液 B;
3——铅标准悬浮液 B 加磷酸二氢铵溶液

图 2 铅的原子化温度曲线

2.5 基体对分析灵敏度的影响

为研究样品基体本身、琼脂、磷酸二氢铵对灵敏度的影响,用自动进样器分别吸取一系列铅标准溶液 A、铅标准悬浮液 B 和铅标准悬浮液 B 加磷酸二氢铵溶液进样分析绘制标准曲线,虽然 3 种标准曲线所用灰化温度及原子化温度均各不相同,但测得 3 种标准曲线均成线性关系,且其斜率之比亦接近于 1,表明琼脂和基体改进剂对测定灵敏度基本无影响。

2.6 共存元素的影响及改进剂用量

于最佳测定条件下,当加入 5 g/L 磷酸二氢铵溶液基体改进剂 10 μL 时,在 0.25 μg Pb 溶液中;共存物质: K、Zn 2 mg; Na、Fe 0.8 mg; Mg、Ca、Si 0.5 mg 不干扰测定。试验以 10 μL 磷酸二氢铵溶液作为消除样品基体干扰的用量。

(下转第 44 页)

到高的顺序每隔 3 d 复测 1 次。复测时间长达 1 个月,观察该溶液的实测斜率与理论斜率。测试结果见表 2。

从表 2 可见在不同温度下该溶液的实测斜率与理论斜率相接近,相对误差为 0.10% ~ 0.33%。表明该溶液放置一段时间后,比色管中的氟离子浓度未发生明显变化。

1.3.2 不同放置时间的氟化物标准溶液系列比对
将放置 25 d 的氟化物标准溶液系列与当天现配的氟化物标准溶液系列同时测试进行比对,结果见表 3。

表 2 实测斜率与理论斜率比对

测定时间	温度 t/ °C	实测斜率	理论斜率	相对误差 / %
04 - 28	19	57.87	57.95	0.14
05 - 01	19	57.80	57.95	0.26
05 - 04	20	58.05	58.16	0.19
05 - 07	22	58.38	58.56	0.31
05 - 10	24	58.75	58.86	0.19
05 - 13	23	58.65	58.76	0.19
05 - 16	23	58.60	58.76	0.10
05 - 19	24	58.70	58.86	0.27
05 - 22	26	59.24	59.36	0.27
05 - 25	26	59.20	59.36	0.27
05 - 27	28	59.55	59.75	0.33

表 3 不同放置时间的氟化物标准溶液系列测定值

氟离子量 m/μg	5	10	20	50	100	150	200
放置 25 d	293	274	256	233	216	205	197
当天	294	276	258	235	216	207	201

通过对表 3 中氟化物标准溶液系列测定值计算,当天配制的氟化物标准溶液系列的电极斜率为 58.58;放置了 25 d 的氟化物标准溶液系列的电极斜率为 59.24,两者相对误差为 1.12%。说明氟化物标准溶液系列放置一段时间后变化不大,稳定性较好。

1.3.3 准确度试验

用放置 1 个月时间的氟化物标准溶液系列,对国家环境监测总站(3930108)氟化物标准样品进行测定。经多次测定,结果表明两者的相对标准偏差均值为 1.1%。

2 结论

实验表明,配制好的氟化物标准溶液系列至少可存放一个月的时间,其浓度基本稳定。因此,在这段时间内可用该溶液代替现配的氟化物标准溶液系列检查电极的实际斜率,既省时,又省试剂,是一种简单有效的方法。

[参考文献]

[1] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第 3 版,北京:中国环境科学出版社,1989,296 - 300.

本栏目责任编辑 董思文 张启萍

(上接第 31 页)

2.7 检测限

用铅标准悬浮液 B 20 μL 加 5 g/L 磷酸二氢铵溶液 10 μL,重复进样测定 11 次,以 3 倍标准偏差计算其检测限为 2.5×10^{-11} g。

2.8 样品测定的精密度和加标回收率

用悬浮液直接进样,测定 4 种铅含量在 15.0 mg/kg ~ 45.0 mg/kg 范围的湖泊底泥样品,相对标准差小于 4%。在底泥中加入铅标准物质 10.0 mg/kg 及 20.0 mg/kg,其回收率在 90% ~ 110%之间,结果见表 3。

表 3 样品测定精密度及回收率 (n = 6) mg/kg

采样位置	样品均值 x	相对标准 偏差/ %	加标量	测得量	回收率 / %
湖心	16.0	2.0	10.0	25.2	92
湖东	24.1	1.7	20.0	43.7	98
湖西	18.6	1.9	20.0	40.6	110
湖岸	19.2	3.5	20.0	40.2	105

[参考文献]

[1] 李绍南. 石墨炉原子吸收法基本参数的选择[J]. 理化检验(化学分册),1978,14(1):39 - 40.
[2] 侯书恩,常 诚. 悬浮液进样探针原子化石墨炉原子吸收分析性能的研究[J]. 分析化学,1991,19(2):167 - 170.