

也谈标准加入法在原子吸收光度法中的应用

夏一恺

(苏州市新区环境监测站, 江苏 苏州 215011)

中图分类号: O 657. 31

文献标识码: B

文章编号: 1006- 2009(2005) 02- 0042- 02

关于标准加入法在原子吸收光谱分析中的基本应用已有介绍^[1]。原子吸收光谱分析中的标准加入法并非一成不变, 而是常有演变和翻新, 现进一步将此部分内容进行分类概述。

1 多点标准加入法

通常所说的标准加入法是指两点标准加入法。它的基本操作是吸取等量样品溶液 3 份, 在第 2 份样品溶液中加入与近似于样品溶液待测元素含量的标准量, 即为 1 C, 在第 3 份样品溶液中加入的标准量为第 2 份样品溶液加入量的 2 倍, 即 2 C, 而未加入标准的第 1 份则记为 0 C, 将 3 份样品溶液定容, 测定吸光度, 绘制工作曲线, 外延的直线与浓度轴的交点, 即为样品中待测元素的含量 C_x , 见图 1。

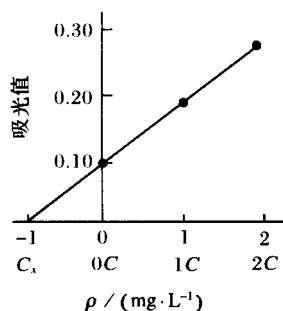


图 1 标准加入法的工作曲线

在环境监测中, 往往会遇到一些类似样品的测定, 这些样品基体干扰几近一致, 而待测元素含量却不同, 如果改为选其中一个样品吸取其等量溶液 6 份, 再按上法做 5 点标准加入定容和测定, 从中减去样品溶液吸光度, 绘制一条范围较宽的 5 点加标工作曲线, 即可用此标准曲线计算各个样品中的待测元素含量, 而无须将这些样品一个一个地做标

准加入法测定, 为了与 2 点标准加入法相区别, 通常称它为多点标准加入法^[2]。

2 标准追加法

如遇到环境样品必须用标准加入法测定, 而样品溶液体积又有限 (如血液样品) 不能再分取时, 或如样品稀释后灵敏度不够时, 不妨改用标准追加法^[3-5]测定。

2.1 用于火焰法分析

为便于表述, 设在 100 mL 容量瓶中有样品溶液 100 mL, 先喷入火焰测定其待测元素吸光度, 使容量瓶中样品溶液消耗刚好为 1.0 mL (预先做好标记), 记下吸光度, 将待测元素标准溶液 1.0 mL 加入至容量瓶剩余的 99 mL 中, 摇匀, 喷入火焰使其消耗为 1.0 mL, 记下吸光度, 即为图 1 中 1 C 点, 依次再做第 2 点加标和测定, 即为图 1 中 2 C 点, 外延直线与浓度轴的交点 C_x , 便为待测元素的含量。

必须说明, 标准追加法的第 1 点 1 C 加标是正确的, 样品溶液降低 1%, 第 2 次加标, 使第 1 次加标量降低 1%, 同时样品又再次降低 1%, 出现的这种误差, 对于火焰法是允许的, 但如再做第 3 点加标显然就超出了允许误差范围, 不过, 也可按其递减公式编成程序, 通过计算机计算而得到正确的多点追加工作曲线^[4]。

2.2 用于微量溶液分析

仍然以例说明, 设有样品溶液 10.0 mL, 用微量吸管吸取 5 次, 每次为 20.0 μ L, 第 1 次用于洗微量吸管, 从第 2 次到第 5 次用于测定, 得出 4 次测定的平均值, 然后用刻度吸管吸取 0.2 mg/L 镉标准溶液 0.1 mL 至最初的样品溶液中, 此时样品

收稿日期: 2004- 03- 16; 修订日期: 2004- 12- 21

作者简介: 夏一恺 (1963-), 男, 江苏苏州人, 大专, 助理工程师, 从事环境监测工作。

溶液又为 10.0 mL。重复上述操作和测定, 可依次得到 3 个系列镉标准溶液, 其浓度分别为 2.0 ng/mL、4.0 ng/mL 和 6.0 ng/mL。

用吸光度对镉标准溶液浓度绘制加标工作曲线, 外延直线与浓度的交点即为样品溶液镉的含量。

按上述 10.0 mL 样品溶液, 计算测定的稀释误差, 设样品溶液镉含量 a ng/mL, 每次测定用 20.0 μ L, 取 5 次共为 0.1 mL, 加入 b ng/mL 镉标准溶液 0.1 mL, 若进行 n 次加入, 样品溶液中镉浓度为 $0.99n \times a$ (ng/mL), 加入的溶液稀释成 $(1 + 0.99 + \dots + 0.99^{n-1}) \times b$ (ng/mL), 样品溶液中全镉浓度为 $0.99n \times a(1 + 0.99 + \dots + 0.99^{n-1}) \times b$ (ng/mL)。该法由稀释产生的负误差为:

$$\frac{[a + nb - 0.99^n \times a - (1 + 0.99 + \dots + 0.99^{n-1}) \times b]}{(a + nb) \times 100\%} \quad (1)$$

实验表明, 样品中镉浓度在 5 ng/mL 以下, 由稀释造成的误差成一直线, 如加入 5 次, 稀释误差为 -0.3%, 此误差可忽略不计。

3 简易标准加入法

简易标准加入法^[5]也称管内标准加入法, 专用于石墨炉法分析。该法是把样品溶液加入石墨管内干燥、灰化(有时灰化可略去)后, 再加入标准再次干燥、灰化, 然后进行原子化, 依次可做 3 或 4 点标准加入, 以其吸光度对加入了标准溶液的含量(最终浓度)绘制工作曲线, 外延直线得出样品中待测元素的含量。

简易标准加入法的好处, 还在于即使对悬浮和混浊溶液的测定也能应用, 以测定镉为例, 若移取的样品溶液和标准溶液低于 0.2 mL, 可显示良好直线关系, 且定量一致, 测定 10 次的相对标准偏差为 4% 以内。

4 部分样品消耗标准加入法

部分样品的消耗标准加入法^[6]与标准追加法类似, 只是移取测定溶液的体积, 必须是加入溶液体积的 2 倍, 这样才能一步步将测定溶液消耗尽, 然后用测定的吸光度对步数做直线图, 将直线外延与步数轴交于 P 点, 见图 2。

P 到零的距离为负值, 将 P 值代入 Flaschka^[6]推导的公式:

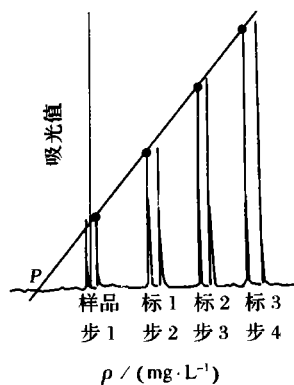


图 2 部分样品消耗标准加入法的记录

$$C = \frac{PQW}{PS - V + S} \quad (2)$$

式中: C ——测定样品待测元素浓度, μ g/mL;

Q ——加入标准溶液的体积, mL;

V ——测定过程所耗用的总样品溶液体积, mL;

S ——加到每次测定后余下样品溶液中的体积, mL。

当加入的体积全是标准溶液时, $Q = S$; 当 $Q < S$ 时, 应加水补至 S , 这时可使公式进一步简化。

必须指出, 只有当每次移取的测定体积为 $2S$, 即移取的体积为加入体积的 2 倍时, 公式才成直线关系。简化公式(2)示例如下:

(1) 设总样品体积为 0.5 mL, 先移取样品体积 0.1 mL 2 份, 分别注入小烧杯中, 喷入火焰测定, 取平均值, 再用标准溶液估算样品溶液测定元素的浓度, 配制标准溶液的浓度为样品浓度的 3~5 倍。

(2) 加入 0.1 mL 标准溶液至余下的 0.3 mL 样品中, 搅匀, 再移取 0.100 mL 溶液 2 份, 重复上述测定。

(3) 这样反复加入标准溶液 0.100 mL 后, 再移取 0.100 mL 溶液 2 份测定, 直至溶液全部消耗完为止, 测定记录见图 2。然后将加入体积 ($Q = 0.1$ mL) 和移取体积的数值 ($S = 0.1$ mL) 代入公式(2), 即得出简化的公式:

$$C = \frac{0.1PW}{0.1P - 0.4} \quad (3)$$

为使样品溶液浓度与标准系列形成同一级差, 必须用测定样品总体积的数值 (0.5 mL) 作为样品 (下转第 46 页)

风向对 PM_{10} 浓度的影响不大, 因为 PM_{10} 主要来源于扬尘和建筑尘, 受城市局部乱流影响, 抵消了不利风向的作用。

3 1 4 逆温

研究表明, 南京市环境空气污染中, 2002 年有 157 d 的 API 超过 100 (3 级), 其中有 38 d 出现了逆温天气, 2003 年有 73 d 的 API 超过 100, 其中有 27 d 出现了逆温天气, 可见逆温天气容易出现高污染, 预报准确率受到影响。

3 2 污染源排放的影响

污染源排放有本地污染和外部污染之分。本地污染包括焚烧秸秆和大规模的城市基础建设, 每年 5 6 月份, 农业收割时会焚烧秸秆, 大量浓烟导致环境空气严重污染。大规模城市基础建设也会引起环境空气污染, 拆迁、建筑工地和运输等易产生大量扬尘, 特别是在监测子站附近的建筑工地对监测数据产生的影响更大^[2], 这些污染都会影响预报准确率。

受西北沙尘暴影响是外部污染的典型例子。南京市 2002 年 1 月 10 日—1 月 15 日以及 2 月 5 日—2 月 13 日、3 月 31 日—4 月 5 日均受到来自西北沙尘暴的污染, API 大幅上升, 甚至超过 4 级标准, API 预报准确率的偏差也较大。

4 结论与建议

(上接第 43 页)

浓度的倍数, 应为 5 倍配制标准溶液的浓度 (不考虑小数点的位数)。那么, 设样品溶液浓度为 $a \mu\text{g/mL}$, 标准溶液浓度应为 $5a \mu\text{g/mL}$:

第 1 步初次测定的样品溶液浓度为: $1a \mu\text{g/mL}$

第 2 步溶液浓度应为: $(0.3a + 0.5a) \div (0.3 + 0.1) = 2a \mu\text{g/mL}$

第 3 步溶液浓度应为: $(0.4a + 0.5a) \div (0.2 + 0.1) = 3a \mu\text{g/mL}$

第 4 步溶液浓度应为: $(0.3a + 0.5a) \div (0.1 + 0.1) = 4a \mu\text{g/mL}$

由于篇幅所限, 对于公式推导从略。必须指出, 部分样品消耗标准加入法在应用方面极为方

南京市环境空气质量预报中, 有接近 80% 天数的预报准确率达到 70%, 20% 天数的预报准确率不到 70%, 预报级别准确率也在 70% 左右。影响预报准确率的因素有天气系统的变化和污染源排放变化。

建议获取更加详尽的未来天气的气象资料, 包括 24 h 温度变化、降水变化、风速风向变化、能见度变化和逆温发生情况等, 加强对不同天气情况下污染变化趋势的研究, 适时调整预报模式, 提高预报准确率。加强对污染源排放的动态分析, 建立污染源排放的动态信息库, 研究污染源排放的动态变化和空气污染变化的关系。增加对外来源的预测和监测工作, 特别是大范围的污染。加强预报的专家分析能力, 培训预报人员的业务素质, 特别是培养对有关气象资料的分析能力^[3]。开展空气质量数值预报的业务化运行, 以提高预报的准确率。

[参考文献]

- [1] 余 华, 林 潜. 福州市环境空气质量预报误差分析 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(4): 38-40.
- [2] 吴光荣, 殷振华, 丁黄达. 探索简单、快速、准确的空气质量预报模式——提高预报 PM_{10} API 指数准确率的方法 [J]. 甘肃环境研究与监测, 2004, 17(2).
- [3] 江峰琴. 空气质量预报的改进 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(2): 5-6.

本栏目责任编辑 张启萍

便, 而且准确可靠。

[参考文献]

- [1] 周世兴, 李 辉, 张丽莉, 等. 标准加入法在原子吸收光度法中的应用 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(6): 41-43.
- [2] 吴 华, 吴福全, 陈小芒. 标准加入法在环境监测中的应用 [J]. 上海环境监测, 1997, (3): 6.
- [3] 李绍南. 标准加入法的演变 [J]. 理化检验—化学分册, 1983, 19(4): 15-16.
- [4] 秦祥立, 李绍南. 微型计算机在标准追加法上的应用 [J]. 理化检验—化学分册, 1986, 22(5): 305-307.
- [5] 富永卫, 木村明. 环境污染分析文集 [C]. 第 3 集, 北京: 科学技术出版社, 1976. 75.
- [6] 李绍南. 少量样品快脉冲火焰原子吸收光谱分析 [J]. 分析化学, 1982, 10(6): 379-380.