

石墨炉原子吸收法测定降水中重金属

唐信英^{1,2}, 郑有飞¹, 吴荣军¹, 徐建强¹

(1. 南京信息工程大学环境科学工程学院, 江苏 南京 210044;

2. 中国气象局成都高原气象研究所, 四川 成都 610071)

摘 要:建立了石墨炉原子吸收测定大气降水中 Pb、Mn、Fe、Zn、Cu、Cr、Cd 的方法, 优化了试验条件。方法线性良好, 7 种元素的检出限为 $0.54 \mu\text{g/L} \sim 2.2 \mu\text{g/L}$, RSD 为 $3.0\% \sim 7.3\%$, 加标回收率为 $101\% \sim 105\%$, 实际降水样品的测定结果令人满意。

关键词: 重金属; 石墨炉原子吸收法; 降水

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2008)02-0032-03

Determination of Heavy Metals in Precipitation by Graphite Atomic Absorption Spectrophotometry

TANG Xin-ying^{1,2}, ZHENG You-fei¹, WU Rong-jun¹, XU Jian-qiang¹

(1. Academy of Environment Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210044, China; 2. Chengdu Institute of Plateau Meteorology, China Meteorological Administration, Chengdu, Sichuan 610071, China)

Abstract: The method of graphite atomic absorption spectrophotometry was established for determination of Pb, Mn, Fe, Zn, Cu, Cr and Cd in precipitation. The test condition was optimized and good linearity was obtained. The detective limits of the 7 elements were $0.54 \mu\text{g/L} \sim 2.2 \mu\text{g/L}$, the RSD $3.0\% \sim 7.3\%$, the recoveries $101\% \sim 105\%$. The determination results of practical precipitation sample were satisfying.

Key words: Heavy metals; Graphite atomic absorption spectrophotometry; Precipitation

重金属可通过化石燃料燃烧、汽车尾气、烟气粉尘和风沙等进入大气, 吸附在气溶胶上, 然后通过干沉降 (主要是颗粒物) 或湿沉降 (主要是雨水) 的方式进入土壤、河流等, 引起严重的环境污染^[1]。准确测定大气降水中的重金属, 对研究生态环境中重金属的来源及人类对生态环境的影响具有重要意义。水中重金属的测定常用分光光度法和火焰原子吸收法, 前处理繁琐, 灵敏度低。石墨炉原子吸收法和 ICP-MS 技术虽已得到发展^[2-8], 但普及率较低, 用其监测大气降水中重金属的研究较少。今采用石墨炉原子吸收法测定大气降水中 Pb、Mn、Fe、Zn、Cu、Cr、Cd 等元素, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 3510 型原子吸收分光光度计、3511G 型石墨炉, 安捷伦科技上海分析仪器有限公司; 平台石墨管, 北京理培碳素技术有限公司; Pb、Mn、Fe、Zn、Cu、Cr、Cd 空心阴极灯。

1 000 mg/L Pb、Mn、Fe、Zn、Cu、Cr、Cd 标准储备液, 低温冷藏保存; 盐酸、硝酸, 优级纯; 超纯水。

1.2 仪器工作条件

仪器工作条件见表 1。

收稿日期: 2007-04-12; 修订日期: 2008-01-03

基金项目: 国家重点基础研究发展“九七三”计划基金资助项目 (2006CB403705); 江苏省“333 工程”基金资助项目; 江苏省六大人才高峰基金资助项目

作者简介: 唐信英 (1981—), 女, 山东临沂人, 硕士, 主要从事大气监测与环境化学研究。

表 1 仪器工作条件

元素	波长	狭缝宽度	灯电流	副高压
	λ/nm	$\Delta\lambda/\text{nm}$	I/mA	U/V
Zn	213.3	0.2	2.0	286
Mn	279.5	0.2	2.0	280
Fe	248.3	0.2	2.0	352
Cu	324.8	0.2	2.0	215
Pb	282.8	0.2	1.5	259
Cd	228.3	0.2	2.0	308
Cr	357.3	0.2	2.0	278

1.3 样品测定

样品进样体积为 20 μL ,载气氩气的流量为

200 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 石墨炉升温程序

石墨炉升温过程中,干燥时间太短,水分会蒸发不完全,样品易发生溅射;干燥时间过长,会造成时间与材料的浪费^[7]。选择合适的灰化温度清除基体,并保持原子化器中的重金属以稳定态存在,能降低测定干扰。经多次试验,选择了合适的干燥、灰化、原子化升温程序,见表 2。

表 2 石墨炉升温程序

元素	干燥		灰化		原子化		清除		冷却	
	温度	升温/保持	温度	升温/保持	温度	升温/保持	温度	升温/保持	温度	升温/保持
	$\theta/$	时间 t/s	$\theta/$	时间 t/s	$\theta/$	时间 t/s	$\theta/$	时间 t/s	$\theta/$	时间 t/s
Zn	120	10/5	250	10/5	2 200	1/5	2 500	2/3	30	1/5
Mn	100	15/10	800	15/10	2 500	1/5	2 800	2/3	30	10/5
Fe	90	15/10	600	15/15	2 700	1/5	2 800	2/3	30	10/10
Cu	110	5/5	500	5/5	2 700	1/5	2 800	1/5	30	5/5
Pb	80	15/10	400	15/15	2 200	1/5	2 400	2/3	30	10/5
Cd	90	10/10	300	10/10	1 900	0/5	2 000	1/2	30	2/3
Cr	150	1/10	700	15/10	2 500	1/5	2 550	3/3	30	10/5

2.2 标准曲线

配制不同线性范围的各元素标准溶液系列,用该方法分别测定,以吸光值为纵坐标,质量浓度为横坐标,绘制标准曲线,见表 3。

表 3 标准曲线

元素	线性范围	标准曲线	相关系数
	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$		
Zn	0~20.0	$y=0.0147x+0.0484$	0.9996
Mn	0~40.0	$y=0.0071x-0.0016$	0.9997
Fe	0~20.0	$y=0.0021x+0.0030$	0.9980
Cu	0~30.0	$y=0.0035x+0.0015$	0.9997
Pb	0~30.0	$y=0.0030x+0.0006$	0.9997
Cd	0~20.0	$y=0.0042x+0.0082$	0.9986
Cr	0~60.0	$y=0.0010x+0.0008$	0.9998

2.3 精密度与检出限

分别测定 5.00 $\mu\text{g/L}$ Zn、Fe、Cu、Pb、Cd 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ Mn、Cr 标准溶液 ($n=10$),计算标准偏差与检出限,结果见表 4。

表 4 精密度与检出限

元素	Zn	Mn	Fe	Cu	Pb	Cd	Cr
测定值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	5.21 9.94	5.24 4.71	5.13 5.67	9.20			
	5.07 10.2	5.71 5.00	4.80 5.43	10.2			
	5.28 10.8	5.71 4.71	5.47 5.19	11.2			
	5.28 10.4	4.76 5.29	5.13 5.19	10.2			
	5.21 10.5	5.24 5.00	4.80 5.43	10.2			
	5.48 10.1	5.71 5.29	5.47 4.95	11.2			
	5.14 10.6	5.71 5.57	5.47 5.19	11.2			
	5.55 9.80	5.24 5.29	5.13 5.43	10.2			
	5.48 10.4	4.76 4.71	5.13 5.19	10.2			
	5.55 10.1	5.71 5.00	4.80 5.19	9.20			
平均值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	5.32 10.3	5.38 5.06	5.13 5.29	10.3			
标准偏差 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.18 0.31	0.39 0.30	0.27 0.20	0.74			
RSD/%	3.4 3.0	7.3 5.8	5.3 3.8	7.2			
检出限 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.54 0.94	1.2 0.89	0.82 0.60	2.2			

2.4 加标回收试验

在降水样品中分别加入适量 Zn、Mn、Fe、Cu、Pb、Cd、Cr 标准溶液,作加标回收试验,结果见表 5。

表 5 加标回收试验结果				
元素	测定值	加标量	加标后测定值	回收率
	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	/%
Zn	5.02	5.00	10.2	104
Mn	13.4	10.0	23.9	105
Fe	6.75	5.00	12.0	105
Cu	5.57	5.00	10.6	101
Pb	7.41	5.00	12.5	102
Cd	2.74	5.00	7.95	104
Cr	8.83	10.0	19.2	104

2.5 实际样品测定

用该方法测定南京市江北工业区的 59 个降水样品,结果见表 6。

表 6 实际样品测定结果							
元素	Mn	Pb	Fe	Cr	Cu	Cd	Zn
最大值	70.6	52.9	67.3	25.5	97.0	21.1	44.1
最小值	3.60	1.10	0.900	0.700	0.700	0.400	5.00
平均值	23.5	13.1	19.2	10.6	10.6	3.30	28.2

3 结论

采用石墨炉原子吸收法测定大气降水中 Pb、Mn、Fe、Zn、Cu、Cr、Cd,灵敏度高,干扰小,方法简

便、快速,精密度与准确度均符合要求,适用于大批量降水样品的分析。

[参考文献]

[1] 龚香宜,祁士华,吕春玲,等. 福建省兴化湾大气重金属的干湿沉降[J]. 环境科学研究, 2006, 19(6): 31-34.

[2] LOPPI S, FRATIL, PAOLIL, et al Biodiversity of epiphytic lichens and heavy metal contents of flavoparmelia caperata thalli as indicators of temporal variations of air pollution in the town of Montecatini Terme (central Italy) [J]. Sci Total Environ, 2004, 29(1/3): 113-122.

[3] SEZGİN N, OZCAN H K, DEMİR G, et al Determination of heavy metal concentrations in street dusts in Istanbul E-5 highway[J]. Environment International, 2004, 29(7): 979-985.

[4] 陈登云,荆森,王小如,等. 应用 ICP-MS 技术快速直接检测石脑油中的 Pb、Hg、As[J]. 分析测试学报, 2006, 25(6): 101-103.

[5] 刘晶. 石墨炉原子吸收法测定底质中铜、镉前处理方法[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(2): 33.

[6] 董慧茹,程群. 溶剂浮悬-石墨炉原子吸收光谱法测定水样中痕量 Pb()、Ni()和 Co() [J]. 分析科学学报, 2006, 22(2): 173-175.

[7] 任宏波,刘昌岭,夏宁. 石墨炉原子吸收法测定大气降水中的铜、铅和镉[J]. 光谱实验室, 2003, 20(4): 568-570.

[8] 姚敏德,陈小芒,李绍南. 石墨炉原子吸收法在环境样品测定中的应用[J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(5): 22-24.

(上接第 31 页)

表 3 硝基苯类化合物的检出限、加标回收率与精密度						
物质名称	加标量 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率 /%	RSD /%	检出限 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	文献检出限 ^[4-5] $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	
硝基苯	214	95.6~117	3.9	0.12	0.12	
邻硝基甲苯	214	96.8~103	3.1	0.09	0.12	
间硝基甲苯	214	95.0~97.9	3.8	0.11	0.20	
对硝基甲苯	214	90.5~110	3.3	0.10	0.12	
间硝基氯苯	107	90.3~106	2.8	0.09		
对硝基氯苯	107	93.8~105	2.7	0.08	0.10	
邻硝基氯苯	107	95.4~101	1.7	0.05		
2,6-二硝基甲苯	108	85.3~91.9	2.5	0.07	0.20	
2,4-二硝基甲苯	214	88.4~98.2	5.0	0.15	0.24	
2,4-二硝基氯苯	214	80.8~97.5	5.0	0.15	0.36	

柱作加标回收与精密度试验,回收率与精密度均很稳定。因此,建议当 SPE 柱上残留的样品杂质颜色较浅时,可回用小柱。

3 结论

采用固相萃取-毛细管气相色谱法测定地表水中硝基苯类化合物,提高了样品前处理的自动化程度,有效减轻了分析人员的劳动强度及有机溶剂对人体的伤害。采用毛细管柱程序升温方法,可一次性完成 10 种硝基苯类化合物的有效分离与测试,稳定性和精密度均符合要求,缩短了分析周期,提高了工作效率。

[参考文献]

[1] 唐建设,项丽. 固相萃取-气相色谱法测定水样中马拉硫磷残留[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(5): 31-32.

[2] 穆肃,刘雯. 固相萃取气相色谱法测定水中痕量六六六和滴滴涕[J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(5): 25-26.

[3] 刘斌,王京平,陈山,等. SPE-GC/MS 法测定水中对硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(5): 30-31, 42.

[4] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社, 2002.

[5] 国家环境保护局. GB 13194-91 水质 硝基苯、硝基甲苯、硝基氯苯、二硝基甲苯的测定 气相色谱法[S]. 北京:中国标准出版社, 1992.