

石墨炉原子吸收光谱法测定水中四乙基铅

程滢, 杨文武, 张宗祥

(泰州市环境监测中心站, 江苏 泰州 225300)

摘要:采用三氯甲烷萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定水中四乙基铅, 优化了试验条件。方法在 $2.00 \mu\text{g/L} \sim 50.0 \mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 检出限为 $1.3 \times 10^{-5} \text{ mg/L}$, 标准溶液测定的 $\text{RSD} \leq 8.6\%$, 实际水样加标回收率为 $90.4\% \sim 108\%$ 。

关键词:四乙基铅; 石墨炉原子吸收光谱法; 三氯甲烷; 水质

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2009)02-0040-02

Determination of Tetraethyl Lead in Water by GFAAS

CHENG Ying, YANG Wen-wu, ZHANG Zong-xiang

(Taizhou Environmental Monitoring Center, Taizhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract: The tetraethyl lead in the water was determined by extraction of trichloromethane/graphite furnace atomic absorption spectrometry. The optimized tests produced the following results: a good linearity in range from $2.00 \mu\text{g/L}$ to $50.0 \mu\text{g/L}$; detection limit $1.3 \times 10^{-5} \text{ mg/L}$; RSD of standard solution $\leq 8.6\%$; spiked recoveries of practical samples $90.4\% \sim 108\%$.

Key words: Tetraethyl lead; Graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS); Trichloromethane; Water quality

四乙基铅是一种剧烈的神经毒物, 可通过吸入、食入、皮肤吸收等途径进入人体, 影响人体健康。国内外报道的测定水中四乙基铅的方法有气相色谱/质谱法^[1]、高效液相色谱/质谱法^[2]、石英炉原子吸收光谱法^[3]、电感耦合等离子体质谱法^[4]等, 对仪器要求较高。国内目前还没有测定水中四乙基铅的标准方法, 《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5759.6-2006) 中采用双硫脲比色法, 操作繁琐, 溴化反应难以控制精密度。今采用三氯甲烷萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定水中四乙基铅, 步骤简便, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

PE-700 型原子吸收分光光度计, 美国 Perkin Elmer 公司; N-EVAP 112 型氮吹仪, 美国 Organomation Associates 公司。

200 mg/L 四乙基铅标准溶液 (溶剂为甲醇),

美国 New Haven 公司; 三氯甲烷、无水乙醇, 分析纯; 1 g/L 硝酸钡溶液: 称取 0.1 g 硝酸钡 (化学纯), 用少量纯水加热溶解后蒸至近干, 用 1% 硝酸溶液溶解残渣, 稀释定容至 100 mL。

1.2 试验方法

1.2.1 样品保存与预处理

水样采集后于 $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ 冷藏保存, 尽快分析。量取 100 mL 水样 (用纯水作空白试验), 置于 250 mL 分液漏斗中, 加入 6 g 氯化钠, 振摇使其溶解后, 分别用 5 mL、5 mL 三氯甲烷连续萃取两次, 每次强烈振摇 2 min。合并三氯甲烷萃取液, 经无水硫酸钠脱水后转移至氮吹管中, 氮吹浓缩至 1 mL 待测。三氯甲烷易挥发, 宜尽快测定。

1.2.2 标准溶液系列配制

将 200 mg/L 四乙基铅标准溶液用无水乙醇逐

收稿日期: 2008-10-31; 修订日期: 2009-01-15

作者简介: 程滢 (1972—), 女, 江苏泰州人, 高级工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

级稀释成 50.0 μg/L 标准使用液,再由石墨炉原子吸收光谱仪自动进样器稀释配制成 5.00 μg/L、10.0 μg/L、15.0 μg/L、20.0 μg/L、30.0 μg/L 标准溶液系列。采用 1 g/L 硝酸钡溶液为基体改进剂,无水乙醇为清洗液。

1.2.3 仪器测定条件

选用铅灯,氘灯扣除背景,波长 283.3 nm,狭缝 0.7 nm,载气为氩气。石墨炉升温程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序

步骤	温度 θ/℃	升温时间 t/s	保持时间 t/s	载气流量 q _v /(mL·min ⁻¹)
1	110	5	20	250
2	140	15	15	250
3	900	20	20	250
4	2 000	0	4	0
5	2 600	1	5	250

2 结果与讨论

2.1 样品预处理过程简化

试验采用无机铅溶液配制标准系列,将四乙基铅由三氯甲烷从水中萃取出来后,与溴反应生成 PbBr₂,再加入硝酸生成易溶于水的硝酸铅后测定,结果样品空白值非常高。分析原因,是溴化反应中采用了溴-硝酸溶液(将 3 mL 纯溴加入 100 mL 优级纯硝酸中配制而成),硝酸含量很高,而石墨炉原子吸收光谱法一般采用 0.2%硝酸溶液为空白,硝酸含量过高导致铅空白值激增,影响测定。无水乙醇毒性较小,且与甲醇、三氯甲烷、水混溶,用其配制四乙基铅标准系列,并用作清洗液,省略了溴化反应步骤,简化了样品预处理过程,测定结果也令人满意。

2.2 基体改进剂的选择

试验采用硝酸镁溶液、磷酸氢二铵溶液为基体改进剂,试样经干燥、灰化、原子化程序后均不能出现铅的特征峰。采用 1 g/L 硝酸钡溶液^[5]为基体改进剂,出峰情况良好。

试验采用水/乙醇混合溶液(体积比为 1/9)配制硝酸钡溶液,开始能互溶,随着分析时间延长,硝酸钡逐渐析出,基体改进剂的作用越来越弱。改用 1%硝酸溶液配制硝酸钡溶液,可稳定放置半年。

2.3 石墨炉升温程序优化

较高的灰化温度有助于共存物质蒸发,降低背景吸收。试验了灰化温度对测定的影响,结果表

明,灰化温度为 700℃~800℃时,灵敏度很低,峰形毛糙;提高至 900℃,并将升温时间由通常的 10 s 延长至 20 s 后,灵敏度提高,峰形光滑。将原子化温度由 1 800℃提高至 2 000℃,原子化时间由 5 s 减至 4 s,也使灵敏度得到了提升。

2.4 校准曲线与检出限

用该方法测定 2.00 μg/L~50.0 μg/L 四乙基铅标准溶液系列,以质量浓度为横坐标、吸光值为纵坐标绘制校准曲线,回归方程为 $y = 0.0024x$, $r = 0.9999$ 。

连续测定 7 个 0.02 μg/L 实验室空白加标样品,按 3 倍标准偏差计算方法检出限为 1.3×10^{-5} mg/L。

2.5 精密度与加标回收试验

连续测定 2.00 μg/L 和 40.0 μg/L 四乙基铅标准溶液 6 次,RSD 分别为 5.9%和 8.6%。采集实际水样作加标回收试验,水样中均未检出四乙基铅,加标回收试验结果见表 2。

表 2 加标回收试验结果

样品	加标量 ρ/(μg·L ⁻¹)	回收率/%
空白 1	10.0	98.8
空白 2	10.0	90.4
样品 1	10.0	101
样品 2	12.5	108
样品 3	12.5	102
样品 4	12.5	90.4
样品 5	5.00	98.8
样品 6	5.00	100

[参考文献]

[1] YU X M, PAWLISZYN J. Determination of the trimethyl lead, triethyl lead, tetraethyl lead and divalent lead ion in water by SPME-GC/MS[J]. Anal Chem, 2000, 72(8): 1788.

[2] MESTER Z, LORD H, PAWLISZYN J. Determination of the tetramethyl lead, tetraethyl lead in water by SPME-HPLC/MS[J]. Anal Atom Spectr, 2000, 15: 595.

[3] FRAQUEIRO M S, FAUSTO A M, LAVALLA I, et al. Determination of the tetramethyl lead in water and gasoline by SPME-AAS[J]. Anal Atom Spectr, 2000, 15: 705.

[4] 李明,李爱荣,帅琴,等.双气路校正-固相微萃取电感耦合等离子体质谱法测定四乙基铅[J].分析试验室,2007,26(6):107-110.

[5] 陆梅.石墨炉原子吸收法测定食用菌中镉和铅[J].环境监测管理与技术,2005,17(5):33-34.