

悬浮液进样石墨炉原子吸收光谱法 测定环境样品中痕量铅

刘汉东¹ 刘国珍² 黄 兵² 田勇强² 汤志勇² 金泽祥²

(1. 江汉大学城建环保系, 武汉 430010; 2. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 武汉 430074)

摘要: 提出了悬浮液进样石墨炉原子吸收光谱法测定环境样品中痕量铅的分析方法. 讨论了悬浮颗粒粒径、悬浮液浓度、悬浮稳定剂、基体改进剂等因素对测定结果的影响. 实验结果表明: 样品粒径 $<38\ \mu\text{m}$, 以 $0.2\ \text{g/L}$ 的Triton-100为悬浮剂, $3\ \text{g/L}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 为基体改进剂, 电磁搅拌进样可简便快速地测定地质样品中的痕量铅, 方法的检出限为 $0.10\ \text{ng/g}$, 精密度为 3.31% ($n=10$). 43GSD标样测定结果与推荐值一致.

关键词: 悬浮液进样; 石墨炉原子吸收法; 环境样品; 铅.

中图分类号: X132; P575.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2000)05-0532-04

作者简介: 刘汉东, 男, 副教授, 1944年生, 1967年毕业于华中农学院, 现主要从事环境监测的教学和科研工作.

0 引言

铅对人、畜身体都有害, 因此它是环境监测、医学和食品分析中的常测元素. 原子吸收光谱法测定固体样品中的铅, 一般都需进行干法或湿法的化学处理^[1], 将样品制备成溶液后再进行测定. 在化学前处理过程中, 由于加入试剂和冗长、繁琐的样品分解步骤, 容易引起样品的玷污和损失, 自1974年Brady等^[2]首次应用悬浮液进样技术获得初步成功以来, 这种进样技术已成为原子光谱分析中较为普遍应用的固体进样技术. 傅学起等^[3]提出了悬浮液进样石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中痕量铅的方法, 研究了悬浮液的制备和基体改进剂等条件的选择, 结果表明: 以 $0.2\ \text{g/L}$ 的Triton-100为悬浮剂, $3\ \text{g/L}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 为基体改进剂制备悬浮液, 在电磁搅拌下直接进样测定地质样品中的痕量铅效果良好. 该法简单实用, 结果令人满意. 方法的检出限为 $0.10\ \text{ng/g}$, 相对标准偏差为 3.31% , 在 $0\sim 100\ \mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内保持线性关系.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

WFX-110型原子吸收分光光度计(北京瑞利分析仪器公司), 配WF-4C石墨炉, WF-1C光控石墨炉电源, 铅空心阴极灯; JL-1155型激光粒度分布测试仪(四川省轻工业研究设计院); 电磁搅拌器(江苏泰县姜埝电子仪器厂).

铅标准储备液($1.000\ \text{g/L}$): 称取 $0.1000\ \text{g}$ 高纯金属镉粉用 $6\ \text{mL}$ ($1:1$) HNO_3 溶解, 定容于 $100\ \text{mL}$ 容量瓶中; $0.2\ \text{g/L}$ Triton-100水溶液; 1% OP-10水溶液; 1% 三乙醇胺水溶液; $10\ \text{g/L}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 水溶液; $0.3\ \text{mg/L}$ PdCl_2 水溶液; 浓硝酸(分析纯). 标准和溶液用去离子水配制.

1.2 石墨炉升温程序

表1列出了石墨炉原子吸收光谱法测定铅的仪器条件和升温程序. 采用峰面积测量方式, 氘灯校正背景, 原子化阶段外氩气流停气.

1.3 实验方法

逐级稀释铅标准储备液, 配制浓度分别为 $0, 20, 40, 60, 80, 100\ \mu\text{g/L}$ 的铅标准系列, 作标准曲线, 曲线方程的相关系数为 0.9996 . 称取 $0.0500\ \text{g}$ 粒径 $<38\ \mu\text{m}$ 的矿样于 $50\ \text{mL}$ 烧杯中, 加入 $0.2\ \text{g/L}$

表 1 Pb 的测定条件

Table 1 Instrumental conditions for the determination of Pb

波长/nm	灯电流/ mA	光谱 带宽/nm	氩气流速/ (L·min ⁻¹)	干燥		灰化		原子化		除残	
				温度/℃	时间/s	温度/℃	时间/s	温度/℃	时间/s	温度/℃	时间/s
283.3	3.0	0.4	0.2	100	15	700	15	2 400	3	2 600	4

Triton—100, 3 g/L(NH₄)₂HPO₄ 和浓硝酸 1.0 mL, 配制成 20 mL 的悬浮液, 电磁搅拌 5 min 后于液面以下 15 mm 处取样 20 μL, 注入石墨炉, 按设定的石墨炉工作条件测定, 由标准曲线计算样品中铅的含量。

2 结果与讨论

2.1 最佳灰化条件的选择

通过对铅标准溶液、加基体改进剂的铅标准溶液、样品悬浮液、加基体改进剂的样品悬浮液进行灰化条件选择实验, 结果表明加入基体改进剂后, 灰化温度可提高 200 ℃, 而灰化时间影响不大。实验选定最佳灰化温度为 700 ℃, 灰化时间为 15 s。

2.2 最佳原子化条件的选择

原子化阶段是分析物挥发并离解成自由原子, 进行原子吸收信号测量的过程。从使元素充分原子化及延长石墨管使用寿命的观点出发, 原子化温度应选择能给出最大吸收信号的最低温度, 原子化时间的选择应尽可能的短。通过对加和不加基体改进剂的铅标准溶液、样品悬浮液的原子化温度曲线测定(图 1), 得出最佳原子化温度为 2 400 ℃, 原子化时间为 3 s。

2.3 悬浮液的制备

悬浮液进样技术的关键在于制备均匀稳定的悬浮液, 通常采用减小样品粒径、加入悬浮稳定剂和搅拌等方式。

2.3.1 样品粒径的影响 样品的粒径是悬浮液进样技术中关键影响因素之一, 它可以影响悬浮液的

均匀稳定和样品中待测元素的原子化效率, 进而影响测定的准确度和精密度。为了得到不同等级的粒径范围, 本文反复试验了多种样品粒径制备方法。取适量过 200 目标标准筛的 43GSD—7 矿样于粉碎机中研磨 15 min, 用激光粒度分析仪测得 90% 的样品粒径 < 5 μm (平均粒径约为 2 μm); 另外, 让过 200 目标标准筛的 GSD 矿样用蒸馏水淋洗过 300 目筛, 取过筛的部分, 同上操作再过 500 目筛, 将未过筛的部分烘干, 即得到过 300~500 目筛的样品, 由激光粒度分布测试仪测得 50% 以上的样品粒径为 16~38 μm (平均粒径约 15 μm); 最后取过 200 目标标准筛的 GSD 矿样用蒸馏水淋洗过 400 目筛, 将未过筛的部分烘干, 即得到过 200~400 目筛的样品, 由激光粒度分布测试仪测得 50% 以上的样品粒径为 33~64 μm (平均粒径约 35 μm)。再按实验方法将三个粒径等级的样品制成悬浮液进行测定, 结果发现样品粒径 < 38 μm 时, 测得的结果与推荐值相吻合, 且粒径越小、粒径分布范围越窄, 精密度越好(表 2)。

表 2 样品粒度试验

Table 2 Sample particle size experiment

粒径/μm	GFAAS		
	测定值/10 ⁻⁶	标准值/10 ⁻⁶	RSD/%
<5	23.5	24.2	2.01
16~38	22.6	24.2	3.31
33~64	18.1	24.2	12.9

试验结果为 4 个值的平均。

2.3.2 悬浮液浓度的选择 改变 43GSD—1 矿样的用量, 按实验方法, 取同样体积的悬浮液进样, 测 Pb 的吸光度值。结果表明, 20 mL 悬浮液中样品用量在 1~100 mg 范围内, 与 Pb 的吸光度间呈良好的线性关系。本文选择最佳的悬浮液质量浓度为 2.5 g/L。

2.3.3 悬浮液介质的选择 本文在电磁搅拌下分别用水、Triton—100、三乙醇胺和 OP—10 作为悬浮介质做了对比实验。在各自最佳使用浓度条件下, 比较其测定精密度(RSD), 结果分别是: 7.54%; 3.31%; 6.95%; 9.10%。可见以 Triton—100 为悬浮剂, 搅拌进样测得样品的精密度最好。悬浮液的稳定能力随悬浮剂浓度的增大而增强, 实验证明, 在常

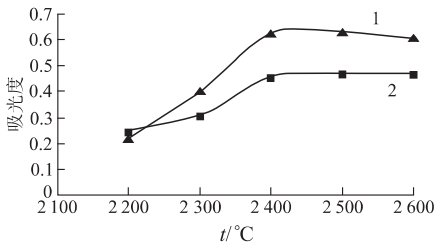


图 1 样品悬浮液原子化曲线

Fig. 1 Atomization curve of sample slurry

1. 样品; 2. 样品+基体改进剂

温下 Triton-100 浓度大于 0.5 g/L 时,悬浮液不易流动,取样误差大;浓度小于 0.1 g/L 时,样品发生快速沉降,悬浮能力差. 因此,本文选择 0.2 g/L 的 Triton-100 为悬浮剂.

2.3.4 酸性介质的选择 在40 μg/L的铅标准溶液中加入不同浓度的 HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, HCl 测定各自的吸光度值,如图 2 所示,发现 HCl, H₂SO₄ 对铅标准溶液吸光度值有明显的抑制作用, H₃PO₄ 的背景吸收严重,而 HNO₃ 介质可提高灵敏度且背景吸收适中. 因此,选用 3% 的 HNO₃ 作为酸性介质.

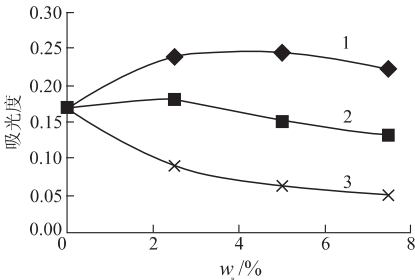


图 2 酸介质质量分数对吸光度的影响

Fig. 2 Effect of mass fraction of acidic medium on singal
1. HNO₃; 2. HCl; 3. H₂SO₄

2.3.5 取样搅拌和取样深度对测定的影响 以水为悬浮介质时,在进样之前必须搅拌,以保障悬浮液的均匀性,从而确保测定结果的精密性和准确性. 取粒径<38 μm 的 43GSD-6 样品 50 mg 于 50 mL 的烧杯中配制成 20 mL 的悬浮液,在电磁搅拌时分别于临近烧杯壁处液面以下 5, 10, 15, 20, 25 mm 处取样测量和电磁搅拌停止后 1 min 取样测量,结果表明:电磁搅拌时于液面以下 10~20 mm 处取样测得的结果与推荐值(27.0×10⁻⁶)相吻合,精密度较好,而且,在电磁搅拌时取样相对搅拌停止后取样可明显改善沉降作用产生的误差,但沉降作用依然存在;因此,始终保持在合适的溶液深度取样是十分重要的. 本文选择最佳的取样深度为液面以下 15 mm.

2.4 基体改进剂的选择

测定铅常用的基体改进剂有铵盐、磷酸盐、钼盐和一些有机酸等^[4]. 也有文献报道测定铅时可不用基体改进剂^[5]. 本文比较了不同质量浓度的 (NH₄)₂HPO₄ 和 PdCl₂ 的基体改进能力,实验发现在 0.5~5.0 mg/L 质量浓度范围内 PdCl₂ 无基体改进作用,在 1~3 g/L 质量浓度范围内, (NH₄)₂HPO₄ 有较强的基体改进作用,而且

(NH₄)₂HPO₄ 可使样品溶液的灰化温度提高至 1 100 ℃,有效地消除了基体干扰. 因此,本文选择 3 g/L 的 (NH₄)₂HPO₄ 作为基体改进剂.

2.5 共存离子的影响

配制 20 μg/L 的铅准溶液 10 mL,分别加入干扰元素的标准溶液,进行共存离子的干扰测定并与不加干扰离子的标准溶液相比较,结果表明:1 000 mg/L 的 Zn, Cu, Ca, 500 mg/L 的 Al, Fe, Ni, 50 mg/L 的 Co 对铅的测定无影响,考率到地质样品中共存元素的含量,可以认为常见离子不干扰铅的测定.

2.6 检出限、精密度和线性范围

在选定的仪器操作条件下,测得 43GSD-6 矿样中 Pb 的检出限(k=3)为 0.10 ng/g,方法的精密度(RSD, n=10)为 3.31%,线性范围为 0~100 μg/L.

2.7 样品分析结果对照

按实验方法测定了 3 个地质管理样品,测定值与推荐值吻合一致,见表 3.

表 3 样品分析结果

Table 3 Comparison of Pb mass fraction in reference materials as determined by slurry technique

样号	推荐值/10 ⁻⁶	测定值/10 ⁻⁶	RSD/%	回收率/%
43GSD-1	24.2	22.6	3.31	93.4
43GSD-6	27.0	24.5	0.58	90.8
43GSD-8	21.0	20.5	4.94	97.6

3 结语

悬浮液进样方法虽然具有相对较多的优点,但也要求如试样均匀性、基体效应、记忆效应等,而且由于极细的粉末试样难以制备,制备过程中易引起污染和损失,使悬浮液进样的分析性能比常规溶液差一些,因此该方法有待于进一步完善和发展.

参考文献:

[1] 邓世林,李新风,周平. 固体进样平台 GFAAS 直接测定土壤中铅和镉[J]. 光谱学与光谱分析,1996, 16(3): 106.
[2] Brady D V, Montalvo J G, Glowacki G, et al. Direct determination of lead in plant leaves via GFAAS [J]. At Absorpt Newsl, 1974, 13(5): 118.
[3] 傅学起,杨树. 电热原子吸收悬浊液进样测定煤灰中的铅[J]. 光谱学与光谱分析,1997, 17(5): 98.
[4] 林潮平. 石墨炉原子吸收测定铅时锂、钠、钙、镁的化学

干扰[J]. 暨南大学学报, 1995, 16(1): 80.

量铅和镉[J]. 光谱学与光谱分析, 1994, 16(3): 41.

[5] 郭家祥. 快速塞曼石墨炉原子吸收法测定饮用水中的痕

DETERMINATION OF TRACE LEAD IN ENVIRONMENTAL SAMPLES BY SLURRY SAMPLING WITH GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Liu Handong¹ Liu Guozhen² Huang Bing² Tian Yongqiang² Tang Zhiyong² Jin Zexiang²

(1. *Department of City Building and Environmental Protection, Jiangnan University, Wuhan 430010, China*; 2. *Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China*)

Abstract: A method has been developed for the determination of trace lead in the environmental samples by slurry sampling with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). The effects of particle size, slurry concentration, modifiers and slurry stability agents on the accurate determination are dealt with in this paper. The research shows that the particle size $<38\ \mu\text{m}$, the magnetic agitation with 0.2 g/L Triton-100 as stability agent, and the 3 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ as a modifier are of practical use. The detection limit is 0.10 ng/g, and the precision (RSD , $n=10$) is 3.31%. The analytical results of the standard reference samples are consistent with the certified values.

Key words: slurry sampling; graphite furnace atomic absorption spectrometry; environmental sample; lead.