

# 石墨炉原子吸收分光光度法测定大气颗粒物中锡

冷家峰 李建义 高焰 肖美丽

(济南市环保科研所 250014)

**摘要** 介绍了用石墨炉原子吸收分光光度法测定大气颗粒物中的锡,并进行了全程序空白值的测定、精密度测定、准确度测定,以及加标回收率实验。各项指标均符合实验要求。

**关键词** 石墨炉 原子吸收分光光度法 大气颗粒物 锡 测定

近年来随着我国工业的迅速发展,城市环境质量日趋恶化,自国家《大气污染物综合排放标准》颁布以来,准确测定大气颗粒物中的金属成分势在必行。大气颗粒物中锡(Sn)的测定是一个技术难点,选择一种快速简便而又准确的测定方法非常重要。笔者介绍了大气颗粒物中锡的测定方法——石墨炉原子吸收分光光度法。此法精密度较高,在锡含量为0.00~0.01 mg/L的浓度范围内,线性关系良好,回收率为87%~97%。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

原子吸收分光光度计:日立Z-8000,日本产;

超细玻璃纤维滤筒;

过氯乙烯滤膜;

硝酸、高氯酸:均为优级纯;

酒石酸-锆溶液;

锡标准溶液。

### 1.2 仪器工作条件

仪器工作条件见表1。

表1 仪器工作条件

波长/ nm	通带宽 度/nm	灯电 流/mA	干燥		灰化		原子化	
			温度/°C	时间/s	温度/°C	时间/s	温度/°C	时间/s
224.6	1.3	12.5	80~120	30	400	30	2700	8

### 1.3 方法原理

采集在过氯乙烯滤膜(散源样品)或玻璃纤维滤筒(固定源样品)上的颗粒物锡,用硝酸-高氯酸消解,制备成样品溶液。高温下锡在石墨管中被原子化,于光路中吸收从锡阴极灯发射出的特征谱线(286.3 nm),根据特征谱线强度的变化,可以测出锡的浓度。

### 1.4 样品采集与分析

#### 1.4.1 样品采集方法

散源 参照GB/T 15432-95《环境空气总悬浮

颗粒物的测定——重量法》;

固定源 参照GB/T 16157-96《固定污染源排气中颗粒物和气态污染物采样方法标准》中规定的“排气中固体颗粒物的采样”,滤料采样用玻璃纤维滤筒。

#### 1.4.2 样品溶液的制备

滤筒 将采完样的玻璃纤维滤筒剪成5 mm×10 mm左右的碎片,放入150 mL锥形瓶中,用少量水浸湿。加入20 mL硝酸和10 mL高氯酸,摇匀。插入一小漏斗,在电热板上微沸至溶液近干,稍冷,再加10 mL硝酸和3~5 mL高氯酸,继续微沸至溶液近干,冷却后,加少量水,用定量滤纸过滤,用水洗涤滤渣数次,在电热板上浓缩滤液至5 mL左右,最后用水定容至25 mL,待测。

滤膜 将采样后的过氯乙烯滤膜放入100 mL锥形瓶中,加10 mL硝酸,10 mL高氯酸,于电热板消解至高氯酸冒烟完全,蒸至近干取下,最后定容至25 mL待测。

#### 2.4.3 样品测定方法

按仪器要求调整好测量条件,用微量注射器向涂锆石墨管中注入基体改进剂(酒石酸-锆)10  $\mu$ L,待测溶液20  $\mu$ L,按照所选定的仪器工作参数测量吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 全程序空白值的测定

根据质控要求每天做二个空白,连续测六天,共获数据12个,结果见表2。

表2 全程序空白值测定结果

测定日期	1996.3.8	1996.3.11	1996.3.12	1996.3.13	1996.3.14	1996.3.15
读数	0.0019	0.0006	0.0035	-0.0010	0.0012	0.0019
信号值	0.0018	0.0006	0.0030	0.0006	0.0013	0.0028
标准偏差						$S_w = 0.0012$

## 2.2 工作曲线绘制

配制系列 Sn 标准溶液,按要求调整仪器条件,分别测定其吸光度,结果见表 3。

表 3 Sn 标准溶液测定结果

编号	1	2	3	4	5	6
Sn 浓度/mg·L <sup>-1</sup>	0.00	0.01	0.02	0.05	0.08	0.1
吸光度	-0.0007	0.0051	0.0092	0.0264	0.0435	0.0528
曲线参数	$a = -8 \times 10^{-4}$	$b = 0.542$	$r = 0.9995$			

## 2.3 方法检出限计算

方法检出限表明了方法的灵敏程度,根据表 2、表 3,由  $DL = 3 \times s_w / s$  计算得知,该方法最低检出限为 0.0066 mg/L。曲线测定上限为 0.10 mg/L。

## 2.4 精密度测定

方法精密度大小是准确度的重要质量保证,本方法精密度检验取工作曲线最高值三个不同系数,分别同时测定 6 次,各浓度精密度计算结果如表 4 所示。

表 4 精密度测定结果 mg/L

平行测定次数	0.1 C	0.5 C	0.9 C
1	0.0098	0.0486	0.0876
2	0.0106	0.0472	0.0893
3	0.0091	0.0503	0.0887
4	0.0087	0.0507	0.0921
5	0.0103	0.0479	0.0908
6	0.0092	0.0493	0.0872
平均值 X	0.0098	0.0487	0.0894
标准偏差 s	0.0007	0.0012	0.0021
变异系数 CV/%	6.7	2.5	2.3

由表 4 可知,在 0.01 ~ 0.09 mg/L 的浓度范围内,该方法变异系数在 2.3% ~ 6.7% 范围内波动。

## 2.5 标准样品测定

为检验方法的准确度,连续测定同一标准样品 4 次,测定结果见表 5。

从表 5 可以看出,玻璃滤膜标准偏差和变异系

表 5 标准样品测定结果 mg/kg

编号	有机膜(A样)	玻璃膜(A样)	有机膜(B样)	玻璃膜(B样)
1	12.8	10.8	70.3	63.7
2	13.4	11.3	71.6	65.2
3	12.5	9.7	69.8	64.8
4	11.9	10.6	70.2	63.2
5	12.1	9.2	69.2	65.4
6	11.6	11.6	71.3	66.1
平均值 X	12.4	10.5	70.4	64.7
标准偏差 s	0.66	0.92	0.91	1.09
变异系数 CV/%	5.3	8.8	1.3	1.7

数大于有机滤膜。数据报出后,经标准发放单位确认,测定结果平均值均在保证值范围内。

## 2.6 实际样品测定

在标准样品测定基础上,采集大气颗粒物实际样品 6 份,按操作规程测定,结果见表 6。

表 6 实际样品测定结果 mg/kg

编号	TSP		
	粉尘 <sup>1)</sup>	有机膜	玻璃膜
1	24.7	9.8	8.2
2	26.8	8.4	7.3
3	22.4	8.7	7.8
4	23.8	10.1	7.4
5	23.2	9.6	8.6
6	25.7	9.2	8.8
平均值 X	24.4	9.3	8.0
标准偏差 s	1.63	0.66	0.62
变异系数 CV/%	6.7	7.1	7.7

注:1)为某钢厂粉尘收集后称量 6 份之测定值。

由表 6 可知,玻璃纤维滤膜与有机滤膜的测定值差异大,分析其原因为:有机滤膜在热强酸中很快消解干净,不必过滤就可转移定容;玻璃膜在同样环境中融化,必须过滤、洗涤,转移过程中絮状滤膜对锡离子有所包留,以致洗涤不干净而引起误差。

## 2.7 回收率实验

回收率测定因很难找到基体干扰相近的标准样品,故加入基体相近的沉积物标准代替,实验结果见表 7。由表 7 可知,该法回收率为 87% ~ 97%,回收率较低,经分析有两个原因:一是标准基体干扰不同引起误差;二是样品消解不同,标准要求用全分解法,而该法为酸溶法,没有飞溅,故引起数据偏低。

表 7 加标回收率实验结果

样品	有机膜	有机膜空白	玻璃膜	玻璃膜空白
样品含量/μg	9.3	0.0	8.0	0.0
加标量/μg	10	10	10	10
回收量/μg	9.7	9.4	8.7	8.9
回收率/%	97	94	87	89

## 3 结论

经上述各项指标验证,该法测定锡在 0.00 ~ 0.10 mg/L 的浓度范围内具有较好的线性关系;方法精密度良好,六次测定变异系数在 2.3% ~ 6.7% 之间;最低检出浓度为 0.0066 mg/L。

## 参考文献

- 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.第 2 版.北京:中国环境科学出版社,1989.
- 吴鹏鸣,等.环境空气监测质量保证手册.北京:中国环境科学出版社,1989.

(下转第 25 页)