

火焰原子吸收光谱法测定废气中铅

陈江, 鲁斌礼, 郑俊, 林琳

(湖州市环境监测中心站, 湖州 313000)

摘要: 将空白滤筒用稀硝酸脱铅处理后, 用于吸附废气。分别使用微波消解法、酸煮法和索氏提取法消解吸附了废气的滤筒, 采用火焰原子吸收光谱法测定废气中铅含量。比较三种方法的回收率, 试验选择微波消解法处理样品, 铅的质量浓度与其吸光度在 $0.5 \sim 5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈线性关系, 加标回收率在 $93.0\% \sim 96.2\%$ 之间。

关键词: 火焰原子吸收光谱法; 微波消解; 废气; 铅

中图分类号: O657.31

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2009)12-1401-03

FAAS Determination of Lead in Waste Gas

CHEN Jiang, LU Bin-li, ZHENG Jun, LIN Lin

(Huzhou Municipal Environmental Monitoring Centre, Huzhou 313000, China)

Abstract: The blank filtering cartridge was rinsed with dil. HNO_3 to eliminate lead ion, then used to absorb waste gas. The above filtering cartridge was digested by three different methods, including microwave assisted digestion, acid digestion method and Soxhlet extraction, and the solution obtained was determined by FAAS. Microwave digestion was chosen by comparing the values recovery of the 3 digestion methods. Linear relationship between the values of absorption and mass concentration of lead was kept in the range of $0.5 \sim 5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, with the values of recovery found by standard addition method in the range of $93.0\% \sim 96.2\%$.

Keywords: FAAS; Microwave assisted sample digestion; Waste gas; Lead

铅是一种能在人类和牲畜体内长期积累的金属, 不易排出体外。铅侵犯神经系统后, 出现失眠、多梦、记忆减退、疲乏, 进而发展为狂躁、失明、神志模糊、昏迷, 最后因脑血管缺氧而死亡。此外, 铅还有致癌、致畸、致突变的危害。铅的工业污染来自矿山开采、冶炼、橡胶生产、染料、印刷、陶瓷、铅玻璃、焊锡、电缆及蓄电池生产等, 而铅附着在颗粒物上以气态形式的排放是一种主要的污染途径。污染源废气中铅的提取方法通常有酸煮法和索氏提取法^[1]。近年来, 微波消解技术因其试剂用量少, 操作简便, 快速高效的优点得到广泛应用^[2-3]。本试验分别采用酸煮法、微波消解法和索氏提取法对采集的滤筒进行前处理, 利用火焰原子吸收光谱法测定废气中铅的含量。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

ZEE nit 700 原子吸收分光光度计, ETHOS TOUCH 密闭微波消解仪, TH-880 V 烟尘采样仪。

铅标准溶液: $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

试剂为分析纯, 试验用水为去离子水(电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 仪器工作条件

测定波长为 283.3 nm , 光谱通带宽为 1.2 nm , 灯电流为 3 mA , 乙炔流量为 $70 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, 空气流量为 $426 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, 燃烧器高度为 8 mm , 进样量为 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.3 试验方法

1.3.1 空白滤筒的处理

空白纤维无胶滤筒的铅含量比较高, 因此使用前应将其经过稀硝酸脱铅处理。

收稿日期: 2008-10-15

作者简介: 陈江(1980—), 男, 浙江湖州人, 工程师, 主要从事环境监测工作。

1.3.2 消解试验

使用 TH-880 V 烟尘采样仪,用经前处理的泰山 3 号玻璃纤维无胶滤筒(28 mm×70 mm),按文献[1]的采样方法,以 $20 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 流量对某蓄电池厂排铅烟尘采样 20 min,采样体积 400 L,所得含铅废气样品。

微波消解法:分别将经处理的空白滤筒和采集的含铅尘滤筒用不锈钢剪刀剪碎后放入 100 mL 聚四氟乙烯微波消解罐中,加入少量水湿润,依次加入硝酸 5 mL,过氧化氢 2 mL,按表 1 微波消解程序消解 20 min。消解完毕冷却后抽滤,用去离子水洗涤消解罐内壁,滤液与洗涤液一并移至 50 mL 容量瓶中,去离子水定容。

表 1 微波加热消解程序

Tab. 1 Program of digesting by microwave heating

步骤	温度 /℃	压力 /MPa	微波功率 /W	时间 /min
1	室温~150	0.1~0.2	800	5
2	150	0.2~0.3	800	5
3	150~220	0.3~0.4	800	5
4	220	0.4~0.5	800	5
5	冷却降温			

酸煮法:将经处理的空白滤筒和采集的含铅尘滤筒剪碎后放入 250 mL 锥形瓶中,加入硝酸(1+1)溶液 50 mL,过氧化氢 15 mL,插入漏斗,在电热板上 150 ℃加热煮沸 2 h,1 h 后再小心滴加过氧化氢 5 mL,继续煮沸 2 h。待消解样品冷却后抽滤,用去离子水洗涤锥形瓶内壁,滤液与洗涤液一并移至 50 mL 容量瓶中,去离子水定容。

索氏提取法:文献[1]方法是将经处理的空白滤筒和采集的含铅尘滤筒放入提取器内,于蒸馏瓶中加入硝酸(1+1)溶液 50 mL,过氧化氢 15 mL,加热提取。

2 结果与讨论

2.1 酸度及残留物对试验的影响

文献[1]在酸煮法处理过程中是将抽滤过后的滤液置于电热板上煮沸蒸干后再加硝酸调整酸度为 1%(体积分数,下同),其目的是保持每个样品的酸度一致。试验结果表明,硝酸浓度在 1%~10%之间时测定结果无明显影响。

微波法和酸煮法的最终消解结果均有残留物,主要成分是纤维,因为在试验的消解条件下纤维是

无法完全消解的,而铅则较容易地被消解转化成硝酸铅,残留物经洗涤过滤后测定,对测定结果没有影响。

2.2 空白滤筒脱铅处理

对 3 个不同批次的 12 个泰山 3 号空白滤筒分别测定,吸光度在 0.022~0.034 之间,滤筒平均质量约 1.2 g,本试验消解后定容体积为 50 mL,换算至滤筒中铅含量即为 $39.3 \sim 61.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。由此可见,空白滤筒的含铅量较高,且平行性较差,这对测定将有较大影响。因此,需将空白滤筒进行脱铅处理,降低其空白值。试验分别用硝酸(1+4)溶液、硝酸(1+1)溶液在电热板上加热处理约 3 h,不可煮沸,以免破坏滤筒。从酸中取出后在水中浸泡 10 min,除去浸泡液,反复浸泡 3~4 次,确保滤筒吸附的硝酸铅完全洗脱。将脱铅处理后的空白滤筒消解后测定。结果表明:经硝酸(1+4)溶液处理后的空白滤筒吸光度从 0.028 降到 0.011,但含铅量仍有 $19.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而经硝酸(1+1)溶液处理后的空白滤筒吸光度从 0.033 降到 0.003,已小于火焰原子吸收光谱法测定铅的检出限 $0.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,按定容体积 50 mL,滤筒平均质量 1.2 g 计算,含铅量小于 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。因此硝酸(1+1)溶液是滤筒脱铅的理想溶液。

2.3 标准曲线和检出限

移取铅标准溶液逐级稀释配制成 0.5, 1.0, 1.5, 3.0, 5.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 系列铅标准溶液,按仪器工作条件进行测定,以铅的质量浓度对其对应的吸光度绘制标准曲线,线性回归方程 $y = 0.0225x + 0.001$,相关系数为 0.9998。

以硝酸(1+99)溶液连续测定 11 次,其平均值的 3 倍标准偏差对应的浓度值即为仪器检出限,仪器检出限为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当采样体积为 400 L 时,铅的方法检出限(3S/N)为 $0.025 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

2.4 样品分析结果

使用 TH-880 V 烟尘采样仪,用经硝酸(1+1)溶液预处理的泰山 3 号玻璃纤维无胶滤筒按照文献[1]采样方法,以 $20 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 流量对某蓄电池厂排铅烟尘采样 20 min,采样体积 400 L,所得含铅废气样品。连续采集 6 个样品,分别以微波法和酸煮法进行前处理后用火焰原子吸收光谱法测定铅含量,结果见表 2。

由于污染源排放铅浓度变化较大,平行样无法采集,故表 2 中所测数据之间并不存在平行性,但该

表2 废气样品分析结果($n=3$)

Tab. 2 Analytical results of waste gas sample

消解方法	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	国家排放标准 ^[4] $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$
微波消解法	0.58, 0.67, 0.65	0.70
酸煮法	0.61, 0.64, 0.58	

含铅烟尘中铅浓度达到国家排放标准。

2.5 加标回收试验

在经过硝酸(1+1)溶液预处理的空白滤筒剪碎,分别加入 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 铅标准溶液1,2,5 mL,分别以微波消解法和酸煮法消解滤筒,其回收率结果见表3。由于经硝酸(1+1)溶液预处理的空白滤筒吸光度为0.003,相对于加标量的吸光度已非常小,因此对测定结果无影响。测定样品的同时测定经硝酸(1+1)溶液预处理的空白滤筒的空白值,予以扣除。

表3 回收率试验结果

Tab. 3 Results of recovery test

消解方法	铅标准加入量 m/mg	回收量 m/mg	回收率 /%
微波消解法	0.1	0.093	93.0
酸煮法		0.091	91.0
微波消解法	0.2	0.188	94.0
酸煮法		0.183	91.5
微波消解法	0.5	0.481	96.2
酸煮法		0.468	93.6

由表3可知,酸煮法消解滤筒的回收率为

(上接第1400页)

2.4 样品分析

按试验方法对指甲油、洁面乳、粉底液、卸甲油及唇彩6种化妆品中5种邻苯二甲酸酯进行测定,结果显示除一种粉底液中DHP质量分数高达2.7%外,其他均未检出5种邻苯二甲酸酯。

参考文献:

- [1] 白景瑞,滕进. 化妆品配方设计及应用实例[M]. 北京:中国石化出版社,2003:134-154.
- [2] 任晋,蒋可. 内分泌干扰剂的研究进展[J]. 化学进展,2001,14(2):135-143.
- [3] 丁鹏,赵晓松,刘剑锋. 酞酸酯类化合物(PAES)研究新进展[J]. 吉林农业大学学报,1999,21(3):119-124.
- [4] BENJAMIN C, BLOUNT K, ERIC M, et al. Quantitative detection of eight phthalate metabolites in human

91.0%~93.6%,微波消解法消解滤筒的回收率为93.0%~96.2%,比酸煮法略高。

2.6 精密度试验

由于污染源排放铅浓度变化较大,采集平行样品的难度很大,故用经硝酸(1+1)溶液预处理空白滤筒加入定量铅标准溶液的方法进行消解后测定,以考量方法的精密度。本试验各取5个经硝酸(1+1)溶液预处理的空白滤筒,每个滤筒加入含0.5 mg铅标准溶液,分别用微波消解法和酸煮法消解滤筒后,采用火焰原子吸收光谱法测定。

结果表明:微波消解法的测定值分别为9.69,9.60,9.33,9.51,9.24,相对标准偏差为1.76%。酸煮法消解的测定值分别为9.25,9.02,8.97,9.08,9.27,相对标准偏差为1.53%。

试验发现:按文献[1]方法进行索氏提取试验,结果失败。原因可能是混合提取溶剂的沸点高于 100°C ,而提取装置是靠水浴加热,最高温度不高于 100°C ,导致形成不了回流。

参考文献:

- [1] 国家环境保护总局. 空气和废气监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社,2007:376-378.
- [2] 吴晓岚,马蓉,王艳. 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的铅-微波消解与电热板消解比较试验[J]. 西南农业学报,2005,18(3):362-364.
- [3] 陈玮,连晓文. 对粉底类化妆品中铅、镉测定方法的探讨[J]. 华南预防医学,2005,31(1):58-59.
- [4] GB 16297-1996 大气污染物综合排放标准[S].

urine using HPLC-APCI-MS/MS[J]. Analy Chem, 2000,72(17):4127-4034.

- [5] 王超英,李碧芳,李攻科. 固相微萃取/高效液相色谱联用分析水样中邻苯二甲酸酯[J]. 分析测试学报,2005,24(5):35-38.
- [6] 王连珠,王瑞龙,刘溢娜,等. 分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定罐头食品中6种邻苯二甲酸酯[J]. 理化检验-化学分册,2008,44(6):502-506.
- [7] SHARMAN M, READ W, CASTLE L, et al. Levels of di-(2-ethylhexyl) phthalate and phthalate esters in milk, cream, butter and cheese[J]. Food Additives and Contaminants, 1994,11(3):375-385.
- [8] 俞雄飞,林振兴,莫卫民. 傅里叶变换红外光谱法对聚氯乙炔及邻苯二甲酸酯类增塑剂的快速鉴定[J]. 理化检验-化学分册,2007,43(11):970-972.