

石墨炉原子吸收光谱法测定空气中四乙基铅

刁小冬¹, 李 斌², 潘 伟²

(1. 泰兴市环境监测站, 江苏 泰兴 225400; 2. 泰兴市环境科学研究所, 江苏 泰兴 225400)

摘 要: 采用一氯化碘的盐酸溶液吸收光谱法和三氯甲烷萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定空气中四乙基铅, 优化了试验条件。此方法对测定空气中四乙基铅的灵敏度、准确度都有很大的提高, 方法的最低检出浓度为 $0.70 \mu\text{g/L}$, 当采样体积为 60 L , 四乙基铅最低检出浓度为 0.0001 mg/m^3 。对实际样品进行分析, 四乙基铅的加标回收率为 $89.1\% \sim 105.9\%$ 。

关键词: 四乙基铅; 空气; 石墨炉原子吸收法

中图分类号: X830.2

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-04-0024-03

Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Method for the Determination of Tetraethyl Lead in Air

DIAO Xiao-dong¹, LI Bin², PAN Wei²

(1. Taixing Environmental Monitoring Station, Taixing, Jiangsu 225400, China; 2. Taixing Environmental Science Research Institute, Taixing, Jiangsu 225400, China)

ABSTRACT: Using a hydrochloric acid solution of iodine chloride absorption spectrometry and chloroform extraction — graphite furnace atomic absorption spectrometry determination of tetraethyl lead in the air, the test conditions were optimized. This method for the determination of tetraethyl lead in the air has greatly improved the sensitivity and accuracy. The method detection limit was $0.70 \mu\text{g/L}$. When the sample size is 60 L , tetraethyl lead minimum detectable concentration was 0.0001 mg/m^3 . By analysing of actual samples, tetraethyl lead recovery was $89.1\% \sim 105.9\%$.

KEY WORDS: Tetraethyl lead; air; graphite furnace atomic absorption spectrometry

四乙基铅是无色油状液体, 常温下挥发性较强, 具有高度的脂溶性, 易经呼吸道吸收入人体, 造成急性或慢性中毒。有文献采用活性炭管采样-硝酸洗脱并消解, 石墨炉原子吸收法测定的方法^[1]。该方法存在的问题是活性炭在吸附空气中四乙基铅的同时也同时吸附了铅尘、铅烟形式存在的无机铅, 导致测定样品中四乙基铅浓度变高。笔者在参考有关文献的基础上, 研究了一氯化碘的盐酸溶液吸收, 三氯甲烷萃取, 硝酸和过氧化氢混合溶液消解, 石墨炉原子吸收法测定的方法^[3]。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

普析通用 TAS 990 原子吸收仪、GF 990 石墨炉、铅空心阴极灯。

锥形分液漏斗 (100 mL), 安捷伦微量注射器 ($100 \mu\text{L}$), 青岛崂山多路气体采样器, 棕色气泡吸收管, 聚酯滤膜, 25 mL 具塞比色管, $1000 \mu\text{L}$ 移液器。

浓硝酸 (优级纯)、过氧化氢 (优级纯)、三氯甲烷 (优级纯)、无水乙醇 (分析纯)。

四乙基铅标准储备液 (1000 mg/L), 由国家标准物质中心购得。

1 mol/L 一氯化碘储备液: 溶解约 162 g 一氯化碘于 1000 mL $1+1$ 盐酸中。

样品吸收液: 0.1 mol/L 一氯化碘溶液, 将一氯化碘储备液用去离子水稀释而得。

混合酸溶液: 2 mL 浓硝酸和 2 mL 过氧化氢混合, 用去离子水稀释至 100 mL 。

基体改进剂: 0.1% 硝酸钡溶液。

1.2 采样方法

将聚酯滤膜装在滤膜采样夹内, 后面串联两支各装 10 mL 一氯化碘吸收液, 以 1 L/min 的流量,

收稿日期: 2012-03-15

作者简介: 刁小冬 (1979—), 男, 工程师, 本科, 从事环境监测工作。

采气 60 ~ 120 L^[2]。由于在强光照射下,四乙基铅易被降解,因此采集样品一定要用棕色气泡吸收管,采样后储存在避光的容器内,返回实验室尽快作萃取前处理。四乙基铅以分子蒸汽状态存在于空气中,它能穿过聚酯滤膜,可与铅尘、铅烟形式存在的无机铅分离,去除干扰。

1.3 样品前处理

采样后,将串联的两支吸收管中的样品分别转入分液漏斗中,用少量吸收液洗涤吸收管,洗涤液并入分液漏斗中。加入 10 mL 三氯甲烷溶液,强烈振摇 2 min,放置分层。把下层有机相放入另一分液漏斗中,往有机相中加入 2 mL 酸溶液,强烈振摇 2 min,放置分层。放掉有机相,倒出水溶液移至 25 mL 具塞比色管中,用 0.2% 硝酸定容至标线,摇匀,备测。

1.4 标线曲线配制

用 1 000 μ L 移液器向 100 mL 容量瓶中移入 1 000 μ L 四乙基铅标准储备液,用无水乙醇稀释至标线摇匀,配制成 10 mg/L 标准中间液。

取 6 只分液漏斗,各加入 15 mL 吸收液,再用 100 μ L 微量注射器分别向其中加入四乙基铅标准中间液 0.0, 15.0, 30.0, 60.0, 80.0, 100.0 μ L,混匀,放置 60 min。然后按 1.3 中的样品前处理进行操作。换算得铅的浓度分别为 0.0, 3.84, 7.68, 15.36, 20.50, 25.62 μ g/L。

1.5 标线曲线绘制和样品测定

仪器测量条件,灯电流 2.0 mA,狭缝 0.4 nm,波长 283.3 nm,氘灯扣背景。石墨炉测定程序见表 1,进样量 10 μ L。铅标线曲线、线性回归方程见表 2。

表 1 石墨炉测定条件

步骤	温度/℃	升温时间/s	保持时间/s	载气流量/ (mL · min ⁻¹)
1	120	10	15	200
2	600	10	15	200
3	1 900	0	4	0
4	2 100	1	3	200

表 2 铅校准曲线

	1	2	3	4	5	6
10 mg/L 标液/ μ L	0.0	15.0	30.0	60.0	80.0	100.0

续表 2

	1	2	3	4	5	6
标物 μ g/L (以铅计)	0.00	3.84	7.68	15.36	20.50	25.62
吸光度	0.008 2	0.035 9	0.058 1	0.099 5	0.128 5	0.156 4
曲线方程	$y = 0.005\ 69x + 0.01$					
相关系数	$r = 0.999\ 2$					

2 结果与讨论

2.1 方法原理

四乙基铅气体被一氯化碘的盐酸溶液吸收,并分解成二氯二乙基铅。在锥形分液漏斗中二氯二乙基铅被提取到三氯甲烷中,达到与无机铅分离。再用硝酸和过氧化氢混合溶液处理三氯甲烷溶液,将有机铅转变成无机铅,并进入水溶液中。用石墨炉原子吸收光谱法测定水溶液中的无机铅含量。

2.2 方法检出限

按《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)提供的计算检出限的方法,做方法检出限的试验。按照样品分析的全部步骤,重复 7 次空白试验,将各测定结果换算为样品中浓度或含量,计算 7 次平行测定的标准偏差 S 为 0.143 μ g/L,以公式 MDL(检出限) = $t_{(6,0.99)} \times S$ 计算,式中 $t_{(6,0.99)}$ 可参考 HJ 168—2010 表 A1 取值为 3.143。计算得出普析通用 TAS-990 原子吸收仪石墨法测铅时的检出限为 0.45 μ g/L,相当于 0.70 μ g/L 四乙基铅。在采样体积为 60 L 的条件下,四乙基铅最低检出质量浓度为 0.000 1 mg/m³。

2.3 方法精密度试验

以四乙基铅为标准中间液,按绘制标准曲线系列的步骤进行消解,用曲线中低(3.84 μ g/L)、中(15.76 μ g/L)、高(25.62 μ g/L)浓度(以铅计)3 个点连续 6 次进行平行样测定,其相对标准偏差分别为 2.6%, 3.8%, 4.2%,精密度符合原子吸收石墨炉法测定的要求。

2.4 实际样品的测定和准确度

在某加油站内,同时准备 4 组气体样品。每组双份同时采样,每组中一份直接采样、一份用微量注射器在一氯化碘吸收液中加入四乙基铅为标准中间液 10 μ L,其测得的结果和加标回收率见表 3,其加标回收率为 89.1% ~ 105.9%。

表3 准确度试验

样品	样品含量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加入量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %
1	2.62	2.56	5.33	2.71	105.9
2	2.78	2.56	5.29	2.51	98.0
3	2.55	2.56	4.83	2.28	89.1
4	2.70	2.56	5.02	2.32	90.6

2.5 该方法与活性炭采样-硝酸洗脱消解分析比较

准备4组气体样品,一组中一个用装有一氯化碘吸收液棕色气泡吸收管,一个为活性炭,同时某加油站内以1 L/min流量,采样60 min。活性炭样品以文献中采用硝酸洗脱消解方法进行消解测定,一氯化碘吸收液以本方法进行萃取、浓硝酸和过氧化氢混合酸液进行消解测定(表4)。通过4组样品分析,活性炭管采样-硝酸洗脱的方法测得加油站内空气中的四乙基铅的浓度要比本方法测得的浓度要高。可见活性炭采样-硝酸洗脱消解的方法检出结果高于本方法是因为该方法可能测定了空气中的无机铅等。

表4 两种方法测定四乙基铅的结果 mg/m^3

编号	一氯化碘吸收液	活性炭
1	0.000 7	0.002 5
2	0.000 6	0.001 8

(上接第23页)

续表4

序号	样品/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	样品+标准/ ($3.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	样品+标准/ ($20.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	样品+标准/ ($60.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
样品含量/ μg	-	0.915	0.915	0.915
加标量/ μg	-	3	10	30
回收量/ μg	-	2.43	21.8	33.7
回收率/%	-	81%	109%	112%

3 结论

- (1) 条件优化后,实验反应体系稳定性增强。
- (2) 样品浓度约3,20,60 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时,样品的精密度分别达到6%~9%,2%~3%和5%。

续表4

编号	一氯化碘吸收液	活性炭
3	0.000 6	0.002 0
4	0.000 9	0.003 1

3 结论

该方法省去了配制双硫脲四氯化碳溶液和大量无机铅试剂的繁琐步骤,操作方便。与活性炭管采样、硝酸洗脱方法相比,该方法测定空气中四乙基铅不受空气中铅尘、铅烟形式存在的无机铅的影响,结果更准确。采用四乙基铅标准溶液配制工作曲线,测试准确度和精密度较满意、灵敏度较高、方法检出限低。经实际操作证明,该法能满足对空气和废气中的四乙基铅的监测要求。

[参考文献]

[1] 徐国锋. 活性炭管采样石墨炉原子吸收法测定空气中四乙基铅[J]. 预防医学文献信息, 2004, 10(1).

[2] 国家环保总局. 空气和废气监测分析方法指南[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.

[3] 中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所. 车间空气监测检验方法[M] 3版. 北京: 人民卫生出版社, 1990.

[4] 程滢, 杨文武, 张宗祥. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中四乙基铅[J]. 环境监测管理与技术, 2009(2): 40-41.

[5] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2010.

[参考文献]

[1] 张甫英. 浮选剂丁基黄原酸钠对草鱼早期发育阶段的毒性效应[J]. 水生生物学报, 1995(2): 104-109.

[2] 贺心然, 曹雷, 展卫红, 等. 紫外分光光度法测定水中丁基黄原酸[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(7): 552-557.

[3] 俞永庆. 离子选择性电极测定选矿废水中微量丁基黄原酸盐[J]. 化学通报, 1982, (3): 20-22.

[4] 方黎, 黄洪波, 吴杰, 等. 离子色谱法检测地表水中丁基黄原酸[J]. 现代科学仪器, 2011, (2): 72-73.

[5] 展卫红, 曹雷, 贺心然, 等. 萃取比色法测定水中的丁基黄原酸盐[J]. 污染防治技术, 2007, 20(3): 83-85.

[6] 王美飞, 胡恩宇, 杨丽莉. 吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定水中痕量丁基黄原酸[J]. 中国环境监测, 2011, 27(S1): 12-14.

[7] 郑俊荣, 潘丽静. 铜试剂亚铜分光光度法测定饮用水中丁基黄原酸[J]. 中国公共卫生, 1993, 9(10): 450-451.

[8] 姜颖红. 铜试剂亚铜分光光度法测定水中丁基黄原酸[J]. 干旱环境监测, 1996, 10(1): 1-3, 9.

[9] 张均, 杨文武. 饮用水源水中丁基黄原酸盐测定关键问题探讨[J]. 三峡环境与生态, 2010, 3(2): 24-28.