

微波消解 - 原子荧光法测定环境空气中的砷

郎雅娣

(西城区环境监测站, 北京 100055)

摘要:建立了浸渍滤膜吸附 - 微波消解 - 原子荧光法测定环境空气中的砷的方法, 改进了原有的采样方法, 有效地克服了原方法中湿法消解的缺点, 并大大降低了检出限, 能够满足《环境空气质量标准》(GB 3095 - 2012) 中对砷排放的参考浓度限值要求。

关键词:微波消解; 砷; 原子荧光法

中图分类号: X831

文献标识码: B

文章编号: 1674 - 6732(2014)05 - 0026 - 03

Microwave Digestion for the Arsenic in Ambient Air by Atomic Fluorescence Spectrometry

LANG Ya-di

(Xicheng District Environmental Monitoring Station, Beijing 100055, China)

Abstract: A new method was established to detect the arsenic in ambient air by using impregnated filter adsorption, microwave digestion and atomic fluorescence spectrometry, which improved the original sampling method and was more effective than the wet digestion. The method greatly reduced the detection limit to satisfy emission limit requirements in the national standard GB 3095 - 2012.

Key words: Microwave digestion; Arsenic; Atomic Fluorescence Spectrometry

《空气和废气监测分析方法》推荐的环境空气中砷监测分析方法, 其中的采样方法有一定缺陷, 首先慢速(中速)定量滤纸采样阻力较大, 长时间采样会使采气流量逐渐减小, 导致采气体积偏小, 影响了采样的准确性。其次用聚乙烯氧化吡啶和甘油浸渍滤纸不仅增加了滤纸的阻力, 而且加大了成本, 因为聚乙烯氧化吡啶这一试剂比较稀缺, 很难买到。另外使用盐酸($V_{\text{盐酸}}:V_{\text{水}} = 3:2$)进行消解, 空白偏高, 而且易与砷反应生成易挥发的卤化砷, 导致测量结果偏低。《环境空气和废气 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(暂行)》(HJ 540 - 2009)标准中, 采用硝酸 - 硫酸 - 高氯酸的湿法消解, 用酸量大, 增加了实验的危险性以及后期排酸的难度。2012年, 环保部新颁布的国标《环境空气质量标准》(GB 3095 - 2012)中对砷排放的参考浓度限值有了明确的要求, 为 $0.006 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 但两个方法的检出限均不能满足检测要求。基于上述问题, 笔者对环境空气中砷的采样和测量方法进行了改进, 用碳酸钠 - 甘油溶液浸渍的醋酸纤维滤膜替代定量滤纸进行采样, 并采用

微波消解 - 原子荧光法测定砷, 微波消解可以减少样品损失, 有效地提高了回收率, 原子荧光法测定砷相较于二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法, 灵敏度大大提高, 空白降低, 从而降低了检出限, 能够满足 GB 3095 - 2012 中对砷排放的参考浓度限值要求^[1]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

中流量颗粒物采样器(流量范围 80 ~ 130 L/min), AFS - 3100 型原子荧光光度计, CEM 公司 MARS6 型微波消解仪及博通 BHW - 09C 型赶酸仪。

浸渍滤膜: 称取 10.6 g 碳酸钠, 加入 5 mL 丙三醇, 用去离子水定容至 100 mL, 将醋酸纤维滤膜浸渍其中, 取出, 室温下晾干备用; 砷标准使用液: $\rho(\text{As}) = 0.1 \text{ mg}/\text{L}$; 硝酸(优级纯); 盐酸(电子

收稿日期: 2013 - 09 - 22; 修订日期: 2014 - 06 - 27

作者简介: 郎雅娣(1983—), 女, 工程师, 本科, 从事环境监测工作。

纯);过氧化氢溶液(30%);硼氢化钾溶液:称取2 g氢氧化钾溶于去离子水中,加入8 g 硼氢化钾稀释至400 mL;硫脲溶液:称取5 g 硫脲和5 g 抗坏血酸溶解于100 mL 去离子水中。

1.2 样品采集

采样方法按文献[2—4]有关规定执行,采用中流量颗粒物采样器和醋酸纤维滤膜,以100 L/min流量采集10 h。详细记录采样条件。

1.3 实验方法

根据砷含量,取适当面积滤膜样品,剪碎,置于微波消解罐中,加入6 mL 硝酸和2 mL 盐酸,再加入2滴过氧化氢,放置于微波消解仪中,启动消解程序。待试样消解完毕后放置于赶酸仪中,150 °C 赶酸2.5 h,自然冷却后加10 mL 盐酸($V_{\text{盐酸}}:V_{\text{水}}=1:1$)溶解样品,转移至100 mL 容量瓶中,加入20 mL 硫脲溶液,去离子水定容,静置30 min,同时做滤膜空白。

表1 微波消解仪升温程序

升温时间/min	消解温度/°C	保持时间/min
5	120	2
5	150	3
5	180	20

以硼氢化钾作为还原剂,5% 盐酸溶液作为载流液,参照仪器操作条件上原子荧光仪进行测定,测得的样品荧光强度减去滤膜空白处理后,由标准曲线得到样品中砷的含量。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的绘制

配制0,1.0,2.0,4.0,8.0,10.0 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度系列的标准溶液,测定其荧光强度。以溶液中砷含量为横坐标,荧光强度为纵坐标,绘制校准曲线。回归方程: $y = 15.42 + 1984.5x$ 。

表2 砷标准曲线

$m(\text{砷})/\mu\text{g}$	0.0	0.1	0.2	0.4	0.8	1.0
荧光强度 A_{F_0}	0.000	227.8	398.6	847.3	1558	2022

2.2 方法检出限

按照样品分析的全部步骤,重复7次滤膜空白实验,并将测定结果换算为样品中的含量,按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算检出限及测定下限,结果见表3。

表3 检出限、测定下限测定值

序号	$m(\text{空白滤膜砷})/\mu\text{g}$
1	0.110
2	0.120
3	0.090
4	0.110
5	0.110
6	0.070
7	0.100
平均值	0.100
标准偏差 S	0.017
t 值	3.143
检出限	0.050
测定下限	0.200

2.3 方法精密度

采用空白滤膜加标准溶液的方法测定。使用同一批次滤膜,分别加入1.0,5.0,10.0 mL 砷标准溶液(0.1 mg/L),采用样品消解步骤,6次平行测定结果见表4,3种浓度对应的相对标准偏差分别为12.8%,5.0%和2.9%

表4 精密度测定值

序号	加入0.1 μg 标准物质	加入0.5 μg 标准物质	加入1.0 μg 标准物质
测量值1/ μg	0.070	0.460	0.960
测量值2/ μg	0.060	0.430	0.930
测量值3/ μg	0.080	0.480	0.900
测量值4/ μg	0.070	0.440	0.890
测量值5/ μg	0.080	0.450	0.950
测量值6/ μg	0.060	0.490	0.920
平均值/ μg	0.070	0.460	0.920
标准偏差 $S/\mu\text{g}$	0.009	0.023	0.027
相对标准偏差/%	12.8	5.0	2.9

2.4 方法准确度

采用滤膜加飞灰标准物质进行准确度测定。称取0.200 g 飞灰样品(11.4 ± 0.3) $\mu\text{g/g}$ 和滤膜同时进行消解测定,测定6次的结果见表5(含砷量为2.28 μg),相对误差为-2.1%。

表5 准确度测定值

序号	1	2	2	4	5	6
测量值/ μg	2.30	2.25	2.20	2.16	2.19	2.29
绝对误差/ μg	0.02	-0.03	-0.08	-0.12	-0.09	0.01
相对误差/%	0.9	-1.3	-3.5	-5.3	-3.9	0.4

2.5 现场监测结果

北京市西城区万寿西宫监测子站附近环境空

气监测结果见表6。

表6 西城区万寿西宫监测子站附近环境空气
砷含量监测结果

点位名称	采气量/测定值/		ρ (空气中砷)/	
	m^3	μg	$(\mu g \cdot m^{-3})$	ρ (评价标准)/ $(\mu g \cdot m^{-3})$
万寿西宫子站	60	7.15	0.002	0.006

3 结论

采用碳酸钠-甘油浸渍的醋酸纤维滤膜进行采样,增加了样品的吸附性,防止样品损失,且阻力较小,保证了采样流量和采样体积的准确性。微波消解消化时间短,对环境污染小,且避免了敞开放式消解时砷的损失。原子荧光测定砷灵敏度高,检出限低,样品好处理,损失小。该方法的精密度和准

确度均能满足测定要求,以100 L/min流量采集10 h时,该法检出限为 $0.0008 \mu g/m^3$,测定下限为 $0.004 \mu g/m^3$,能符合GB 3095-2012中对砷排放的参考浓度限值要求。

[参考文献]

- [1] 白向飞,姜英.中国燃煤砷中毒现状及对商品煤中砷含量限值的建议[J].煤质技术,2006(1):63-65.
- [2] GB/T 15432-1995 环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法[S].
- [3] HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S].
- [4] 国家环境保护总局空气和废气监测分析方法编委会.空气和废气监测分析方法[M].4版增补版.北京:中国环境科学出版社,2009.

(上接第25页)

续表2

化合物	不同响应因子对应的质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)									变异系数 CV/%
	0.02	0.1	0.5	2.0	4.0	10.0	20.0	40.0	平均值	
2-甲基酚-PFB	1.33	1.29	1.38	1.23	1.46	1.42	1.46	1.37	1.37	6.0
3-甲基酚-PFB	1.42	1.52	1.48	1.35	1.69	1.67	1.48	1.52	1.52	7.6
4-甲基酚-PFB	1.44	1.46	1.48	1.39	1.63	1.65	1.61	1.57	1.53	6.4
2,4-二甲基酚-PFB	2.42	2.37	2.35	2.21	2.41	2.66	2.43	2.52	2.42	5.4

3 结语

水中酚类污染物具有种类较多、性质差异较大的特点,因此研究和寻找最优化的条件实现水中酚类化合物良好的衍生化,对水中酚类污染物监测技术的科学应用具有实用意义。笔者研究了水样中酚类化合物衍生方法,选取不同衍生化试剂、衍生温度和衍生时间、最大衍生量等多个对衍生效率有决定性影响的参数进行优化,实现了同时对包括低沸点的苯酚、一氯代酚及较难提取的甲基酚和硝基酚等14种酚类化合物的良好衍生效果,在实际环境监测分析工作中有很好的应用推广前景。

[参考文献]

- [1] 周艳玲.酚类化合物监测方法研究进展[J].环境监测管理与技术,2011,23(S1):70-77.
- [2] 胡正良,陈梅兰,申屠超,等.离子液体液-液萃取-高效液相色谱测定水中酚类化合物[J].分析化学,2008,36(9):6-10.

- [3] 苏宇亮,胡克武.水中酚类化合物的固相萃取-气质联用法测定[J].分析测试学报,2008,27(S1):127-129.
- [4] 胡秋芬,杨光宇,黄章杰,等.固相萃取-高效液相色谱法测定水中酚类物质[J].分析化学,2002,5(5):560-563.
- [5] 赵汝松,柳仁民,崔庆新.固相微萃取-气相色谱-质谱联用测定水中酚类化合物[J].分析化学,2002,30(10):1240-1242.
- [6] 王若苹,杨红斌.固相微萃取-毛细管气相色谱法快速分析水中酚类化合物[J].中国环境监测,2002,18(4):29-32.
- [7] EPA 8270 半挥发性有机物的测定气相色谱质谱法[S].
- [8] EPA 8041 气相色谱法测定酚类化合物 液液萃取-衍生化或非衍生化气相色谱法[S].
- [9] GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S].
- [10] GB/T 14848-93 地下水质量标准[S].
- [11] GJ/T 206-2005 城市供水水质标准[S].
- [12] GB 5749-85 生活饮用水卫生标准[S].
- [13] 卫法监[2001]161号 生活饮用水水质卫生[S].
- [14] GB 8978-1996 污水综合排放标准[S].
- [15] 李新纪,孙永德.气相色谱法测定水中的酚类优先监测物[J].中国环境监测,1994,10(6):24-28.