文章编号: 0254-5357(2015)01-0060-07

DOI: 10.15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 2015. 01.008

硝酸镧为基体改进剂石墨炉原子吸收光谱法测定煤样中的铍

赵秀宏,王鑫焱,郭 沛,刘彦春,姜雨杉 (秦皇岛出入境检验检疫局煤炭检测技术中心,河北秦皇岛 066000)

摘要:应用石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)测定煤、地球化学样品、土壤、空气等不同基质中的铍,关键是基体改进剂的选择问题。本文采用一体化平台石墨管,通过缓慢升温燃烧灰化煤炭样品,在硝酸介质中,比较了7种基体改进剂(硝酸镧、硝酸镁、硝酸铝、磷酸氢二铵、氯化钯、碳酸钙、酒石酸)对煤样中铍的增敏效果,同时探讨了基体干扰及消除的问题。实验结果表明,在2%的硝酸介质中,以硝酸镧为基体改进剂,石墨炉灰化温度提高到1100℃,原子化温度仅为2300℃时,即可消除基体中铝、铁、钙、镁、磷等共存元素的干扰。 铍的浓度在0~8 μg/L 范围内线性关系良好,方法检出限为0.008 μg/g,定量限为0.025 μg/g,精密度(RSD, n = 11)为1.8%~2.8%,标准样品的测定值在给定值的误差范围内。其作用机理是镧与干扰元素结合生成了热稳定的难熔、难蒸发、难解离的化合物,将铍释放出来,镧起到既提高灰化温度,又相对降低原子化温度的双重作用,消除了基体干扰的同时,又延长了石墨管使用寿命。本方法操作简单,无需对石墨管预处理,降低了检测成本,具有很强的稳定性和适应性,适用于煤中铍的测定。

关键词:煤;铍;硝酸镧;基体改进剂;石墨炉原子吸收光谱法;灰化温度;原子化温度

中图分类号: TQ533.1; 0657.31; 0614.21 文献标识码: B

铍是第一个被发现有致癌作用的金属。2010 年国际劳工组织将"铍或铍化合物所致的疾病"列 入国际职业病因化学因素所致疾病的第一位^[1]。 据邓利群等对 2008 年 11 月及 2009 年 1 月北京市 东北城区大气细粒子(PM2.5)可溶性离子组分和相 关气体组分的同时监测与分析,结果显示:采样期间 PM2.5 质量浓度出现"3 峰"的变化趋势。随着采 样时间的推进,PM2.5 质量浓度增高,原因可能是 冬季取暖燃煤排放 PM2.5 增加,并且在采样期间一 直都未发生湿沉降,从而导致了 PM2.5 在环境空气 中的累积^[2]。我国是燃煤大国,大多数煤中铍的有 机亲和性指数较高,不易在选煤过程中脱除^[3],煤 在燃烧利用过程中铍富集在烟尘固体微粒的表面和 煤灰中,经过雨水淋滤进入土壤和水体,对人体和环 境造成污染。我国不同成煤时代煤中铍的含量大多 数在0~9 μg/g之间,部分地区高达16 μg/g。1996 年我国出台的《大气污染物综合排放标准》 (GB 16297—1996), 铍及其化合物最高允许排放浓 度仅为0.012 mg/m³,是各污染物限值最低的;2012 年7月1日强制实施的《生活饮用水卫生标准》 (GB5749—2006),水质非常规指标铍的限值为 0.002 mg/L。因此,研究煤中微量元素铍的测定方 法,对保护环境和人体健康有着十分重要的意义。

铍有多种分析测试方法,针对土壤、空气、水、矿石等不同基质,主要有分光光度法^[4]、电感耦合等 离子体发射光谱法^[5]、电感耦合等离子体质谱法 (ICP – MS)^[6]、火焰原子吸收光谱法(FAAS)^[7]和 石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)^[8-16]等。其中 GFAAS 法因其灵敏度较高、操作简便、仪器普及程 度高,越来越多地应用于铍的测定。

煤中铍的测定目前尚无国家标准方法。微波消 解 ICP - MS^[6]测定煤炭中铍,由于仪器投入较高, 暂时作为试验方法存在,无法广泛推行。现有的 GFAAS 法采用的原子化温度最高达 2900℃^[13],不 利于石墨管的使用寿命,且回收率在 80.3% ~ 113%之间,回收率不理想^[8-13]。为弥补上述方法 的缺陷,本文采用检测精度更高的一体化平台石墨 管,在 2% 硝酸介质中,以硝酸镧为基体改进剂,用

基金项目:国家质量监督检验检疫总局科研项目(2006IK058)

收稿日期: 2013-08-13;修回日期: 2014-10-15;接受日期: 2015-01-08

作者简介:赵秀宏,工程师,主要从事煤炭检测工作。E-mail:zxh89125@163.com。

GFAAS 法测定煤中铍,不需处理石墨管,在提高准确度和精密度的同时延长了石墨管的使用寿命,降低了检测成本。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

AA800 型火焰 - 石墨炉原子吸收光谱仪自动 切换一体机, AS800 型自动进样器, 铍空心阴极灯, 一体化平台石墨管, 配以纵向塞曼效应背景校正 (美国 PerkinElmer 公司)。

AAF11/7型马弗炉(英国 Carbolite 公司),升温 速率可控;电热板,温度可调;聚四氟乙烯坩埚。

石墨炉原子吸收光谱仪器工作条件见表 1, 石墨炉升温程序见表 2。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the GFAAS instrument

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
波长	234.9 nm	进样体积	20 µL
狭缝宽度	0.7 nm	基体改进剂体积	1 μL
灯电流	30 mA	重复次数	2
积分方式	峰面积	积分时间	3 s
背景扣除	纵向塞曼效应背景校正		

表 2 石墨炉升温程序

Table 2 Temperature raising procedure of graphite furnace

步骤	温度 (℃)	升温时间 (s)	保持时间 (s)	气体流量 (mL/min)
干燥 1	110	5	30	250
干燥 2	130	5	35	250
灰化	1100	5	20	250
原子化	2300	0	5	0
消除	2500	1	5	250

1.2 标准物质、标准溶液和主要试剂

因我国现有的煤标准物质中还没有铍的含量 值,因此选用南非煤炭标准物质:SARM18,铍标准 值为4.1 μg/g,95% 置信区间范围在3.9~4.5 μg/g;SARM19,铍标准值为2.8 μg/g,95% 置信区 间范围在2.3~3.1 μg/g;SARM20,铍标准值为2.5 μg/g,95% 置信区间范围在2.1~3.0 μg/g。

铍标准储备溶液:1000 mg/L 铍标准储备溶液 (介质为10%的硝酸),国家钢铁材料测试中心钢铁 研究总院研制。

铍标准系列溶液:用标准储备液稀释成 0、 1.00、2.00、4.00、5.00、6.00、8.00 μg/L的标准系 列溶液,介质为2%的硝酸。

硝酸、高氯酸、氢氟酸:优级纯。

硝酸镧、硝酸镁、硝酸铝、磷酸氢二铵、氯化钯、 碳酸钙、酒石酸:分析纯。

实验用水为二次去离子水。

1.3 实验步骤

1.3.1 煤样灰化

准确称取按 GB 474—2008《煤样的制备方法》 制备的空气干燥分析煤样 0.5 g(准确至 0.1 mg)于 灰皿中,铺平,将灰皿放入冷的马弗炉中,约 2 h 内 升到 500℃,在此温度下灼烧至无碳粒。

1.3.2 煤灰分解

将灰样全部转移至聚四氟乙烯坩埚中,用少许 水润湿,加入5 mL 硝酸、5 mL 高氯酸和15 mL 氢氟 酸,置于电热板上缓慢加热至冒高氯酸白烟,内溶物 呈黏稠状。冷却,加5 mL 硝酸、15 mL 去离子水,在 电热板上加热至近沸并保持20 min,使盐类完全溶 解。取下坩埚,将坩埚中溶液全部转移到250 mL 塑料 容量瓶中,用热水冲洗坩埚并转移到250 mL 塑料 容量瓶中,冷却至室温,用水稀释至刻度。

1.3.3 石墨炉原子吸收光谱法测定

在选定的最佳仪器工作条件下制作标准曲线, 测定样品溶液中铍含量,通过仪器设定的程序单独 加入基体改进剂,纵向塞曼效应背景校正。

2 结果与讨论

2.1 煤样燃烧灰化温度的选择

煤是由有机物和无机物两部分组成的不均质的 混合物。燃烧灰化是最常用的煤样处理方式。煤样 燃烧灰化温度及升温速率影响着铍的挥发损失。借 鉴煤中铬、镉、铅的国家标准测定方法(GB/T 16658—2007),采用缓慢升温法。经过试验,无烟煤 在400℃下燃烧16h也未灰化完全,考虑到检测时 效,于500℃、600℃和815℃的温度下,选用2个煤 炭标准样品 SARM18和 SARM20进行试验。500℃ 条件时,控制升温速率,约2h时间内升到500℃,在 此温度下灼烧至无碳粒;600℃和815℃条件时,按 前述方法先升到500℃后,继续在约1h时间内升到 600℃或815℃,在相应温度下灼烧至无碳粒。

由试验可知:采用缓慢升温法燃烧灰化煤炭样品,在500℃、600℃和815℃下,铍的测定结果无显 著差异,测定值均在标准样品给定的不确定度范围 之内,铍元素无挥发损失。为GB/T16658—2007燃 烧灰化煤样时的温度保持一致,本实验选择灰化温 度为500℃。

2.2 煤炭样品消化分解后介质酸试验

选择稀释的硫酸、盐酸、硝酸作为待测液基体, 测定其在不同浓度下的影响试验。选用2个南非标 准样品(SARM18 和 SARM20),每个样品在不同酸 及相应酸度下做2个平行样,测定结果取其平均值。 实验结果显示:以盐酸和硫酸为介质时,吸收峰为锯 齿峰,基体干扰大,标准样品测定值普遍偏低;而以 硝酸为介质时,峰形尖锐,灵敏度高,无锯齿峰,因此 选择硝酸为介质。

硝酸本身就可以作为一种基体改进剂,不同浓度的硝酸作待测液基体对测定结果有一定影响^[15],为考察其持续效应,特将不同酸度下的样品溶液放置3天、7天、15天后分别测定。结果显示:0.4%硝酸介质溶液中,铍在放置3天后的测定值衰减10%,放置15天后衰减50%;1.2%硝酸介质溶液中,铍在放置3天后的测定值衰减8%,放置15天后衰减10%;2.0%硝酸介质溶液中,铍在放置15天后的测定值无差异。因此,本文选择2.0%的硝酸作待测液基体,即在盛有样品溶液的250 mL容量瓶中加入5 mL硝酸。

2.3 基体改进剂的选择

2.3.1 不同基体改进剂的增敏效果

用 GFAAS 法分析不同基质中的铍,测定结果准确与否,关键是如何消除共存元素的干扰即基体改进剂的选择问题。例如,美国 EPA 推荐以钯盐 – 硝酸镁为基体改进剂^[8];马戈等^[9]以硝酸镁作为基体改进剂采用横向加热 GFAAS 法测定蘑菇、茶叶中的铬和铍;王志伟等^[10]以铝为基体改进剂测定大气颗粒物中的铍;周乐舟等^[15]以硝酸镁 – 磷酸氢二铵为基体改进剂测定尿中的铍;姚朝英等^[14]以氯化钯为基体改进剂,测定土壤中的铍;干宁等^[13]用7 – (2

表 3 各种基体改进剂的增敏效果

Table 3 The sensitizing effects of matrix modifier

- 胂酸基 - 5 - 羧基) 苯偶氮 - 8 羟基喹啉 - 5 - 磺酸(H₂L) 与 Be²⁺ 形成络合物, 再固相萃取 GFAAS 法测定米面中的铍。

煤的组成复杂,基体干扰大,在高背景、低含量 铍的测定中,选择适宜的消除干扰用基体改进剂更 是重中之重。刘献新等^[11]将 GFAAS 分析中的基体 改进剂分为无机试剂、有机试剂或活性气体。胡文 兰等^[17]对铍测定方法的研究进展进行了分析。总 之,对于基体改进剂一般有单独使用和混合使用 2 种方式^[18],本方法重点试验了硝酸镧、硝酸镁、硝酸 铝、磷酸氢二铵、氯化钯、碳酸钙、酒石酸共 7 种试 剂,各试剂单独使用,考量其对标准样品(SARM18 和 SARM20)测定的增敏效果,结果见表 3。

由表3可知:不加基体改进剂的测定值明显偏低,加入基体改进剂后灵敏度普遍提高。硝酸镧、硝酸铝、碳酸钙、硝酸镁的测定值在标准样品给定值的不确定度范围之内,但硝酸铝、碳酸钙在提高灵敏度的同时背景吸收很大,还出现了不同程度的锯齿峰; 硝酸镁的背景吸收也很大,这可能与钙、镁、铍同为碱土金属元素有关^[14];氯化钯、磷酸氢二铵、酒石酸测定值偏低,背景吸收大;加入硝酸镧后背景吸收 小,效果明显优于其他6种基体改进剂,因此,选择 硝酸镧作为基体改进剂。

2.3.2 硝酸镧的加入量及加入前后峰形变化

对硝酸镧基体改进剂的用量进行条件试验,选择标准样品 SARM18、SARM20 测定,进样量 20 μL。首先不加硝酸镧测定,再分别加入 10 mg/mL 硝酸镧 1、2、3 μL 进行测定,测定结果显示:不加硝酸镧的吸收峰为锯齿峰,背景吸收大,测定值明显偏低;加入硝酸镧后,峰形尖锐,干扰小。加入 1、2、3 μL 硝酸镧后, 够的测定结果皆在标准值的不确定范围之内,从环保角度考虑,选择加入 10 mg/mL 硝酸镧 1 μL 即可。

基体改进剂	北見瓜火床	SARM 18		北日四小岛	SARM 20	
	月京吸兀皮	铍测定值(μg/g)	铍标准值 (μg/g)	目京吸兀皮	铍测定值(μg/g)	铍标准值(μg/g)
未加改进剂	0.1963	2.76	4.1(3.9~4.5)	0.1796	1.65	$2.5(2.1 \sim 3.0)$
硝酸镧	0.2057	4.11	4.1(3.9~4.5)	0.2012	2.47	$2.5(2.1 \sim 3.0)$
硝酸镁	0.3182	3.92	4.1(3.9~4.5)	0.2534	2.25	$2.5(2.1 \sim 3.0)$
硝酸铝	0.3445	3.91	4.1(3.9~4.5)	0.2861	2.28	$2.5(2.1 \sim 3.0)$
磷酸氢二铵	0.3010	3.71	4.1(3.9~4.5)	0.2377	2.00	$2.5(2.1 \sim 3.0)$
氯化钯	0.3171	3.85	4.1(3.9~4.5)	0.2435	2.08	$2.5(2.1 \sim 3.0)$
碳酸钙	0.3312	4.01	4.1(3.9~4.5)	0.2792	2.30	$2.5(2.1 \sim 3.0)$
酒石酸	0.3061	3.77	4.1(3.9~4.5)	0.2428	2.01	$2.5(2.1 \sim 3.0)$

2.4 石墨炉升温程序

石墨炉升温程序的干燥温度、灰化温度、原子化 温度直接影响测定结果的准确性。选择4μg/L的 标准溶液,进样量20μL,加入10 mg/mL硝酸镧 1μL进行干燥温度、灰化温度和原子化温度条件试 验。经试验,干燥阶段分110℃、130℃两步,能很好 得将样品溶液干燥,灰化温度和原子化温度条件试 验结果见图1。

由图 1 可以看出:加入 10 mg/mL 硝酸镧 1 µL 后,随灰化温度和原子化温度的升高吸光度逐渐增 大。当灰化温度在 1100 ~ 1200℃时,吸光度大且趋 于稳定,超过 1200℃吸光度开始下滑;原子化温度 在 2300 ~ 2500℃时吸光度大且趋于稳定。根据低 温原则,灰化温度选择 1100℃,原子化温度选择 2300℃。用硝酸镁、硝酸铝、氯化钯、钙盐为基体改 进剂时,灰化温度在 600 ~ 1600℃之间,原子化温度 在 2400 ~ 2650℃之间。与之相比,用硝酸镧为基体 改进剂,比不用基体改进剂灰化温度提高了 300℃, 原子化温度却降低 100 ~ 350℃,硝酸镧起到既提高 灰化温度,又相对降低原子化温度的双重作用,达到 消除基体干扰,延长石墨管使用寿命的目的。

2.5 共存元素的干扰及消除试验

在样品溶液中除含有微量的待测元素铍外,还 含有大量的 Al、Ca、Fe、Mg 等元素和其他微量元素, 选取 Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、Ti、P、Mn、Ba、V、Cu、Cr、 Pb、Mo、Ni、La 共 17 种共存元素考量对铍的测定干 扰。以 4 μg/L 铍标准溶液为基础,分别加入各元素 和所有元素的混合物进行干扰及消除试验,每种共 存元素加入量为实际样品中可能含有的最大量,其 中 Al、Ca 为 60000 μg/L,Fe 为 50000 μg/L;Mg、K、 Na、Ti 为 5000 μg/L;其余为 500 μg/L。测定结果显 示:Al、Ca、Mg、Na、Ti、Ba、Cu、Cr、Pb、Mo及各元素混 合物为正干扰。尤其当加入Al、Ca及各元素混合物 时,铍的测定值近似为实际值的16.2、11.8、16.3 倍。铝的干扰效果和各元素混合物的干扰效果几乎 一致,这可能是因为有些元素混合在一起正干扰和 负干扰相互抵消、相互作用的结果,其作用机理有待 今后进一步研究;K 对测定无影响;Fe、P、Mn、V、Ni 元素对铍有抑制作用,这可能是铍与这些元素在高 温环境中进行化学结合,生成了难解离的化合物,造 成负干扰。

当进样量为20 μL,加入10 mg/mL 硝酸镧1 μL 后,测定结果与铍标准溶液的浓度一致,证明加入硝 酸镧后消除了基体中所有共存元素的干扰。其作用 机理是镧与干扰元素结合生成了热稳定的难熔、难 蒸发、难解离的化合物,将铍释放出来,起到释放剂 的作用,使测定结果准确、可靠。

2.6 分析技术指标

2.6.1 方法检出限与线性范围

用 2.0% 硝酸将 1000 mg/L 铍标准储备溶液逐 级稀释,配制成 10 μ g/L 铍标准溶液,利用仪器自动 稀释功能配制成 0、1.00、2.00、4.00、5.00、6.00、8.00 μ g/L 系列标准铍溶液,在所选的仪器工作条 件下测定其吸光度。以吸光度(y)为纵坐标,质量 浓度(x)为横坐标,仪器自动绘制标准曲线,回归方 程为 y = 0.07943x,线性相关系数为 0.9998。

做 21 个平行空白样品,测定铍含量,求得标准 偏差(SD)为 0.0004 μg/L。按计算公式 LOD = 3 * SD/K计算方法检出限为 0.008 μg/g。按 公式 LOQ = 10 * SD/K 计算定量限为 0.025 μg/g (K 为回归方程斜率,以取样质量 0.5g,定容体积 250 mL 计)。



图 1 灰化曲线与原子化曲线

Fig. 1 Ashing curve and atomization curve

2.6.2 方法准确度和精密度

按实验建立的方法测定3个标准样品,各做11 个平行样,结果取其平均值,见表4。标准样品的测 定值均在标准值的误差范围内,相对标准偏差 (RSD)在1.8%~2.8%之间,证明方法准确度和精 密度高,稳定性强。

表 4 方法准确度和精密度

Table 4 Accuracy and precision tests of the method

标准样品	铍测定值 (μg/g)	铍标准值 (μg/g)	相对误差 (%)	RSD (%)
SARM18	4.08	4.1(3.9~4.5)	-0.49	1.8
SARM19	2.85	2.8(2.3~3.1)	+1.79	2.6
SARM20	2.47	$2.5(2.1 \sim 3.0)$	-1.20	2.8

3 结语

本文采用缓慢升温法燃烧灰化煤炭样品,用硝酸 - 高氯酸 - 氢氟酸消化分解,以硝酸镧为基体改进剂,GFAAS 法测定高背景低含量的煤中铍,具有检出限低、线性范围宽、精密度和准确度高的优点。 镧与干扰元素结合生成了热稳定的难熔、难蒸发、难解离的化合物,将铍释放出来,镧起到了既提高灰化 温度,又相对降低原子化温度的双重作用,延长了石 墨管的使用寿命。该方法操作简单,无需对石墨管预处理,具有很强的稳定性和适应性,不仅适用于煤 中铍的测定,可推广应用到其他基质中铍的测定。

在探讨基体中共存元素的干扰作用时发现:Al、 Ca、Mg、Na、Ti、Ba、Cu、Cr、Pb、Mo及各元素的混合物 为正干扰,Fe、P、Mn、V、Ni为负干扰,而将共存元素 混合后,混合物与 Al 的正干扰效果几乎一致,这有 可能是其他元素的正干扰和负干扰相互抵消、相互 作用的结果,也有可能相互之间生成了难熔难解离 的络合物,其作用机理有待今后进一步研究。

4 参考文献

— 64 —

[1] 国际劳工组织 2010 版国际职业病名单[J]. 职业卫生 与应急救援,2010,28(5):227-228.

> ILO List of Occupational Diseases Revised-2010, Occupational Health and Emergency Rescue [J]. 2010, 28(5):227-228.

 [2] 邓利群,李红,柴发合,等.北京市东北城区冬季大气 细粒子与相关气体污染特征[J].中国环境科学, 2010,30(7):954-961.

> Deng L Q, Li H, Cai F H, et al. The Atmospheric Particulate and Other Associated Gas Pollution

Characteristics in Winter of Northeast Beijing [J]. China Environmental Science, 2010, 30(7):954-961.

- [3] 白向飞,李文华,陈文敏.中国煤中铍的分布赋存特征研究[J]. 燃料化学学报,2004,32(2):155-159.
 Bai X F, Li W H, Chen W M. Distribution and Modes of Occurrence of Beryllium in Chinese Coals[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2004,32(2):155-159.
- [4] 刘文春. 铬天青 R 分光光度法测定铝土矿中的铍
 [J]. 岩矿测试,2010, 29(3):328-330.
 Liu W C. Determination of Beryllium in Bauxite Samples by Chrome Azurol R Spectrophotometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2010, 29(3):328-330.
- [5] 孙洪涛,李淑兰,邓培,等. ICP AES 法测定铍铜合金 中 Be, Ni, Ti, Co, Fe, Al, Si, Mg 和 Pb[J]. 稀有金属, 2003,27(6):857 – 859.
 Sun H T, Li S L, Deng P, et al. Determination of Be, Ni, Co, Ti, Fe, Al, Si, Mg, Pb in Be-Cu Alloy by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003,27 (6):857 – 859.
- [6] 姚春毅,马育松,贾海涛,等.微波消解-电感耦合等 离子体质谱法测定——煤炭中铅镉铬砷汞铍[J]. 冶金分析,2014,34(8):22-26.

Yao C Y, Ma Y S, Jia H T, et al. Determination of Lead, Cadmium, Chromium, Arsenic, Mercury and Beryllium in Coals by Inductively Coupled Plasma Mass
Spectrometry with Microwave Digestion [J].
Metallurgical Analysis, 2014, 34(8):22 - 26.

- [7] 吴少尉,杨小秋,陈文武,等. 富氧空气 乙炔火焰原 子吸收光谱法测定地质样品中痕量铍[J]. 光谱学与 光谱分析,2005,25(5):785 - 787.
 Wu S W, Yang X Q, Chen W W, et al. Determination of Trace Beryllium in Geological Samples by Oxygen Doped Air-Acetylene Atomic Absorption Spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2005,25(5):785 -787.
- [8] EPA Method 200. 9, Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry[S].
- [9] 马戈,谢文兵,向前,等. 横向加热石墨炉原子吸收法测定蘑菇、茶叶中的铬和铍[J]. 分析化学,2004,32 (10):1378-1380.
 Ma G, Xie W B, Xiang Q, et al. Determination of Cr and Be in Mushroom and Tea Using Transverse Heated

Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry,2004,32(10): 1378 – 1380.

[10] 王志伟,朱文,陆莹. 铝作基体改进剂微孔滤膜采样 石墨炉原子吸收法测定大气颗粒物中的铍[J]. 光谱 学与光谱分析,2001,21(4):545-547.

Wang Z W, Wen Z, Ying L. Determination of Beryllium in Atmospheric Particulate by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometer Using Aluminium as a Matrix Modifier Agent Sampling with Micropore Filter Membrane [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2001,21(4):545-547.

 [11] 刘献新,李清昌.石墨炉原子吸收分析中的基体改进 技术及应用[J].分析试验室,2008,27(增刊):477-480.

> Liu X X, Li Q C. The Improved Technology and Application of Matrix in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Analysis [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008,27(Supplement):477-480.

[12] 喻华,冯文强,秦鱼生,等.石墨炉原子吸收法测定植 株镉消除背景值的改进方法[J].光谱学与光谱分 析,2009,29(9):2577-2580.

> Yu H, Feng W Q, Qin Y S, et al. Methodology Improvement in Background Elimination in Plant Cd Measurement by Graphite Furnace Atom Absorption [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009,29(9):2577–2580.

[13] 干宁,王峰,巫远招.米面中痕量铍的微波消解-固 相萃取/石墨炉原子吸收光谱法分析[J].分析测试 学报,2009,28(8):940-943.

> Gan N, Wang F, Wu Y Z. Determination of Beryllium in Rice and Flour by Microwave Digestion Combined with Solid Phase Extraction and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2009,28(8):940-943.

 [14] 姚朝英,任兰.氯化钯作基体改进剂石墨炉原子吸收 光谱法测定土壤中的铍[J].岩矿测试,2012,31(6): 975-979. Yao C Y, Ren L. Determination of Beryllium in Soils by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Palladium Chloride as a Matrix Modifier [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(6):975-979.

 [15] 周乐舟,付胜,余克平,等.石墨炉原子吸收光谱法测定尿中铍[J].理化检验(化学分册),2012,48(7): 856-857.

Zhou L Z, Fu S, Yu K P, et al. Determination of Beryllium in Urine by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B (Chemical Analysis), 2012, 48(7):856-857.

- [16] 郭瑞娣,刘华. 石墨炉原子吸收法测定空气中的铍及其 化合物[J]. 环境监测管理与技术,2012,24(5):53-54.
 Guo R D, Liu H. Determination of Beryllium and Its Compounds in Atmosphere by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2012,24(5): 53-54.
- [17] 胡文兰,张本宏. 铍测定方法的研究进展[J]. 中国卫 生检验杂志,2009,19(9):2204-2206.
 Hu W L, Zhang B H. Progresses and Perspectives of Determination Method of Beryllium[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology,2009,19(9):2204-2206.
- [18] 卢桂萍,汪正,邱德仁,等. 悬浮液进样石墨炉原子吸收光谱分析进展[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(8):2253-2259.
 Lu G P, Wang Z, Qiu D R, et al. Research Advance in Slurry Introduction for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2010,30(8):2253-2259.

-65 -

Beryllium-Determining in Coal by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Lanthanum Nitrate as Matrix Modifier

ZHAO Xiu-hong, WANG Xin-yan, GUO Pei, LIU Yan-chun, JIANG Yu-shan

(Qinhuangdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qinhuangdao 066000, China)

Abstract: The key to beryllium-determining in coal, geochemical samples, soil, air and other different substrates by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) is to choose a proper matrix modifier. The coal sample is slow burning ashed and then determined by integration platform graphite tube. In this paper, the sensitization effect of seven kinds of matrix modifier (lanthanum nitrate, magnesium nitrate, aluminum nitrate, diammonium phosphate, palladium chloride, calcium carbonate, tartaric acid) to beryllium in nitric acid solution is contrasted, and the elimination of matrix interference is discussed. The experimental results show that the interference of coexisting elements, such as aluminum, iron, calcium, magnesium and phosphorus, are eliminated under the condition of 2% nitric acid medium, lanthanum nitrate as matrix modifier, 1100°C of ashing temperature and 2300°C of atomization temperature. The limit of detection is 0.008 µg/L, the limit of quantification is 0.025 μ g/L and the linear measurement is 0 – 8 μ g/L. The RSD (n = 11) of standard determination is 1.8% – 2.8%, the measured values of standards are within the given range. The mechanism is lanthanum and interference elements combined to generate the thermal stability of refractory are indissoluble and difficult to evaporate to release beryllium. Lanthanum can not only improve the ashing temperature, but can also lower the atomization temperature to eliminate the matrix interference and prolong the service life of the graphite tube. This method is simple and less expensive than traditional methods, with strong stability and adaptability, and without pretreatment of graphite tubes. It is suitable for the determination of beryllium in coal.

Key words: coal; beryllium; lanthanum nitrate; matrix modifier; Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry; ashing temperature; atomization temperature

中国化学会第十二届全国分析化学年会(第一轮通知)

中国化学会和国家自然科学基金委主办、华中师范大学承办的"第十二届全国分析化学年会"定于 2015 年 5 月 8 日 ~ 11 日在武汉洪山大礼堂召开。这是我国分析化学领域三年一届的盛会,会议将就我国自上届学术会议以来分析化学学科的新成就、新进展进行学术交流和研讨,会议将组织分析化学前沿的大会报告、分组报告和讨论,并邀请部分国外学者和海外华裔学者与会。热忱欢迎广大的分析化学工作者踊跃投稿和参加会议。现将有关事项通知如下: 一、征文内容

(1)原子光谱分析;(2)分子光谱分析;(3)色谱法与分离科学;(4)电分析化学;(5)波谱分析(包括顺磁、核磁共振);(6)质 谱分析;(7)显微成像分析;(8)微流控芯片分析;(9)联用方法与自动化分析;(10)形态、表面及结构分析;(11)生物分析化学; (12)药物和代谢物分析;(13)环境分析化学;(14)食品分析;(15)蛋白质分析;(16)核酸分析;(17)纳米分析化学;(18)分析仪 器及装置;(19)质量控制;(20)化学计量学与生物信息学。凡已在刊物上发表或在全国会议上报告的论文不在应征之列。此 次会议交流形式包括大会报告、邀请报告、口头报告和墙报交流,并设优秀墙报奖,诚挚欢迎积极参与(http://ac. ccnu. edu. cn)。 二、征文要求

应征论文须用 Word 软件编辑,包括题目、作者、单位、必要的图表、结果和讨论、主要参考文献(2~5篇),用 A4 纸,版心 尺寸为 15 cm × 24 cm,标题用小三号黑体,正文用小四号宋体,全文(包括图表)一般为一页,请勿超过两页。文末须附英文题 目、作者姓名和单位。截稿日期:2015 年 3 月 15 日。

三、收稿地址

网上投稿和会议注册将于2014年10月1日开通,请尽量网上投稿。如果通过电子邮件投稿,请发至:ac2015china@163.com,并 在邮件中注明"会议征文"和论文第一作者及通讯联系人的姓名、职称、工作单位、邮编、联系电话及E-mail。同时,为便于分类,请在 邮件主题中注明稿件类别(如1原子光谱分析;2分子光谱分析;3色谱法与分离科学;4电分析化学;5波谱分析;6质谱分析等)。

本会欢迎国内外分析仪器公司、厂商到会介绍和展出产品,有关具体事宜请与筹备组联系。

第十二届全国分析化学年会筹备组