

以及检测系统未加热而出现冷区凝结所造成的。故在进样前先注入几微升有机汞标准苯溶液作预饱和吸附处理,能得到满意的结果。

3. 气相色谱仪——测汞仪直接联机测定水中有机汞,选用氢气作为载气,取水样1000毫升,灵敏度可达0.004ppb,当取样量增加时,灵敏度还可适当地提高。水样浓度为0.6微克/升时,12次分析结果相对标准偏差为2.1%。

本方法可应用于一般被污染的天然水体中有机汞的分析,与带有电子捕获检测器的气相色谱法相比,其最大特点是避免了使用放射源,对操作人员安全,适于推广使用。

干扰元素的影响,进一步简化装置和扩大试样范围等问题,有待今后继续研究。

参 考 文 献

- [1] Miller, V. L. et al., *Anal. Chem.*, **30**, 1705 (1958).
- [2] 千叶盛人, 黑田雅之, 《公害分析指针》, 5卷, 水·土壤编, 2-ABC, pp. 1-25(1962).
- [3] Magos, L., *Analyst*, **96**, 847(1971).
- [4] 梅崎芳美, 岩本和子, *分析化学(日)*, **20**, 173(1971)
- [5] 西米雄等, *分析化学(日)*, **17**, 1247(1968).
- [6] Zelenko, V. and Kosta, L., *Talanta*, **20**, 115 (1973).
- [7] Longbottom J. E. et al., *J. of AOAC*, **56**, 1297(1973).
- [8] Longbottom, J. E., *Anal. Chem.*, **44**, 1111 (1972).
- [9] Dressman, R. C., *J. Chromatogr. Sci.*, **10**, 472 (1972).
- [10] 汤国庆等, *吉林大学自然科学学报*, **3**, 71(1979)
- [11] Nishi, S. and Horimoto, Y. *International Symposium on Identification and Measurement of Environmental Pollutants*, p. 202, Ottawa, 14-17 June, 1971.

无火焰原子吸收法测定铍

谭妙柔 马怡载

(中国科学院环境化学研究所)

金属铍及其化合物具有很大的化学毒性,在环境样品中要对它进行监测。近年来,无火焰原子吸收法测铍逐渐得到应用^[1-11],在灵敏度和操作步骤上都比其他方法有很大的改善,但对基体复杂的环境样品尚需采取措施消除基体干扰。最近有报道加入镧作为基体^[12],增加铍的原子吸收讯号,消除其他阳离子的干扰,直接测定环境样品中的铍。

本文介绍用锶和铝作为基体改进剂,可以增加铍的原子吸收讯号,消除多种阴、阳离子的干扰,有效地控制了样品中不同组分变化的影响。对水、尿、土壤等样品进行了分析,作了回收试验,得到满意的结果。

实 验 部 分

一、设备

日立 170—70 塞曼效应原子吸收分光光

度计、GA-2 高温石墨炉电源、056 型记录仪和 WFD-Y₃ 型原子吸收分光光度计、WFX-1 型石墨炉电源、LZ3-100 函数记录仪、铍空心阴极灯、普通石墨管和热解石墨管、Eppendorf 10 微升微量进样器。仪器条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

	170-70	WFD-Y ₃
波长(毫微米)	234.8	234.8
狭缝(毫微米)	1.1	0.4
灯电流(毫安)	12	11
高压(伏)	400	450
氦气流速(升/分)	3	0.5
干燥电流(安)/ 时间(秒)	16/20	20/20
灰化电流(安)/ 时间(秒)	100-80/20	120/20
原子化电流(安)/ 时间(秒)	300-250/7.5	380/6

二、试剂

铍标准溶液：配成 0.5 毫克/毫升的贮存溶液，使用时稀释到所需的浓度。

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HF 、用作干扰离子的各种浓度的溶液。

试剂均为优级纯或分析纯。

三、标准曲线的绘制

配制标准系列含铍量为 0.0、0.5、1.0、2.0、4.0、6.0 ppb。每个溶液中分别加入锶或铝，使其最后浓度为 Sr 4 毫克/毫升或 Al 1 毫克/毫升。标准曲线示于图 1。

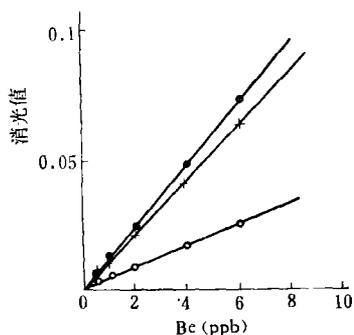


图 1 标准曲线

○——纯 Be ×——Al 1 毫克/毫升 + Be
●——Sr 4 毫克/毫升 + Be

四、实验

1. 锶或铝的加入量

于 Be 2ppb 标准溶液中加入不同量的锶或铝，测其消光值，结果示于图 2a、2b。铍选用 4 毫克/毫升，铝选用 1 毫克/毫升。

2. 锶、铝对灰化温度的影响

结果示于图 3。锶或铝加入后能提高灰

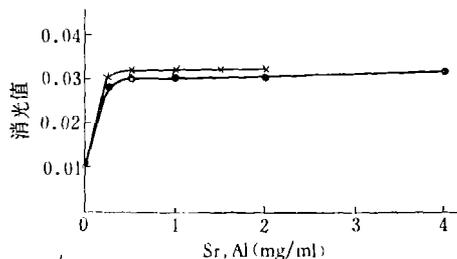


图 2a 不同 Sr、Al 量与 Be 2ppb 消光值的关系

●——Be 2ppb + Sr ×——Be 2ppb + Al

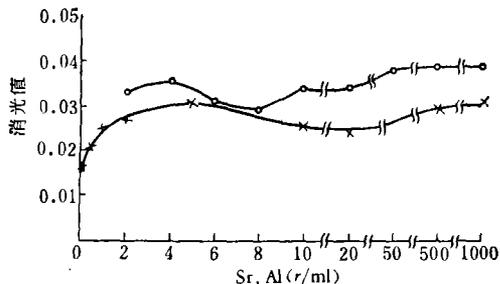


图 2b 不同 Sr、Al 量与 Be 2ppb 消光值的关系

○——Be 2ppb + Sr ×——Be 2ppb + Al

化温度，有利于赶掉易挥发基体（如钠盐和有机物等）。

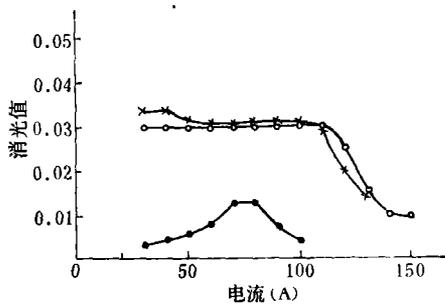


图 3 Sr、Al 对灰化温度的影响

●——Be 2ppb ○——Be 2ppb + Al 1 毫克/毫升 ×——Be 2ppb + Sr 4 毫克/毫升

3. 酸度的影响

结果示于图 4。溶液中加入 Al 1 毫克/毫升后即可消除某些抑制作用，但加入锶的消除作用较差。工作中选用的 HNO_3 浓度

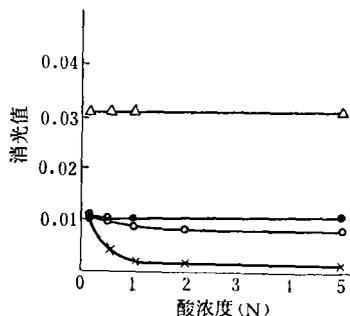


图 4 酸度影响

●——Be 2ppb + H_2SO_4 ○——Be 2ppb + HNO_3
×——Be 2ppb + HCl △——Be 2ppb + (H_2SO_4 或 HNO_3 或 HCl) + Al 1 毫克/毫升

一般小于 0.5N。

4. 干扰影响

结果列于表 2。从表 2 可以看出,在本实验条件下,大多数物质对铍讯号有影响,加入铈或铝可以消除干扰,但铈的消除效果比铝差,并且铈对 F⁻、Cl⁻ 等阴离子的干扰无法消除,必须蒸发除去。

五、样品分析

分别用铈或铝作为基体改进剂分析了几

种基体组分不同的样品。对海水和尿样,用铈时需用浓 HNO₃(1:1) 蒸发后才能测定;用铝则可不预处理直接测定,样品中加铝能有效地控制基体的影响。土壤样品需要经硝酸和氢氟酸分解。如选用铈,则必须用 H₂SO₄ 冒烟赶净 F⁻,因少量的 F⁻ 能抑制 Be 的讯号,使结果偏低。如选用铝,不需经 H₂SO₄ 冒烟,残留 F⁻ 能被铝掩蔽。

对几种不同基体组分的样品做了回收试

表 2 其他物质对 Be 回收值的影响

干扰物质 2 毫克/毫升	存在形式	以纯 Be 为标准曲线求得 Be 值 (ppb)	以 Sr 4 毫克/毫升 + Be 为标准曲线求得 Be 值 (ppb)	以 Al 1 毫克/毫升 + Be 为标准曲线求得 Be 值 (ppb)
—	—	2.0	2.0	2.0
K	KNO ₃	4.8	2.0	1.9
Na	NaNO ₃	4.3	2.0	2.1
Fe	Fe(NO ₃) ₃	5.1	2.1	1.9
Ca	CaCO ₃	7.0	1.9	2.0
Mg	MgCO ₃	5.5	2.0	2.0
Ni	Ni(NO ₃) ₂	4.0	2.2	—
Sr	Sr(NO ₃) ₂	5.0—7.3	—	2.0
Al	Al(NO ₃) ₃	6.5—7.5	1.8—2.8	—
Si	Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	6.8	2.2—3.0	1.9
Ba	Ba(NO ₃) ₂	—	—	2.0
F ⁻	NH ₄ F	0—0.1	0.0	1.9
Cl ⁻	NaCl	3.8	1.5	1.9
HClO ₄		1.0	—	1.8
H ₃ PO ₄		2.0	—	1.9
柠檬酸		0.6—1.6	—	2.0
酒石酸		1.3—2.2	—	1.9
草酸		1.2—2.2	—	1.9
抗坏血酸		1.2	—	2.1
EDTA-Na ₂		1.3	—	2.1

验,回收率在 90—110% 之间。表 3 列出了分析结果的一部分数据,同时列出发射光谱分析结果,以作对照。对 Be 含量极低的水样

(如自来水……等)需浓缩 2—10 倍。回收率在 94—110%。结果也列于表 3。表中还列出了用国产 WFD-Y₃ 型原子吸收分光光度

计测定土壤中铍含量的结果。

六、方法灵敏度和精密度

从图 1 的二条标准曲线分别求出其绝对灵敏度;又各选一适当浓度的标液,分别重复测量 10 次,计算其标准偏差系数,结果列于表 4。

表 4 方法灵敏度和精密度

基体改进剂	Sr 4 毫克/毫升	Al 1 毫克/毫升
灵敏度*	4.0×10^{-12} 克	4.4×10^{-12} 克
标准偏差系数	3.8%	4%

* 1%吸收

表 3 样品分析结果

样品编号	测得 Be 含量 (土壤: ppm 水: 微克/升)						光谱法**
	本 方 法						
	170-70*		WFD-Y ₃				
	Sr 为基体	Al 为基体	Sr 为基体		Al 为基体		
普通管			热解管	普通管	热解管		
土壤 1 [#]	2.8	2.8	2.4		2.2	2.7	1.4
土壤 2 [#]	2.2	2.2	2.3		2.2	2.6	2.6
土壤 3 [#]	3.2	3.2	2.4		3.6	3.0	3.2
土壤 4 [#]	3.2	2.4	2.3		2.6	2.5	1.1
土壤 5 [#]	2.2	2.2	2.1		2.6	2.3	1.6
土壤 6 [#]	3.2	2.8	2.2		3.2	3.0	2.5
土壤 7 [#]	2.0	2.0	1.9		1.7	2.3	1.7
土壤 13 [#]	2.0			2.4			2.6
土壤 14 [#]	10.6			13.1			11.8
土壤 15 [#]	2.0			2.2			2.6
土壤 16 [#]	3.3			3.2			3.3

样品	Sr 为基体 (170-70)*	样品	Sr 为基体 (170-70)*	样品	Sr 为基体 (170-70)*
工厂排水	0.14	地下排水 5 [#]	0.02	自来水 1 [#]	0.01
地下排水 1 [#]	0.09	地下排水 6 [#]	0.01	自来水 2 [#]	0.01
地下排水 2 [#]	0.06	地下排水 7 [#]	0.02	江水 II	0.54
地下排水 3 [#]	0.02	地下排水 8 [#]	0.02	江水 III	0.19
地下排水 4 [#]	0.02	地下排水 9 [#]	0.01		

* 用普通石墨管

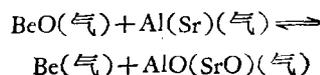
** 土壤 1—7[#] 用浸取法处理,结果大多偏低。其余样品用全溶法,结果较接近。

讨 论

1. 本工作所选用的基体改进剂铯和铝,各有优缺点,可视具体实验条件而定。选用铯,其空白低,所产生的背景吸收较小,检出限较好,但对 Cl⁻、F⁻ 等阴离子的干扰无法消除,必须蒸发除去。用铝,能掩蔽阴、阳离子的影响,但其空白较高,背景吸收较大,检出

限较差。所以,如仪器扣除背景的能力较差时(用氘灯),则选用铯较好;如使用塞曼效应原子吸收分光光度计,则选用铝较好。

2. 根据 L'vov^[3] 的观点,有大量基体存在时,在石墨炉中原子化时有可能产生下列化学反应:





又根据它们的键能(见表5), Al-O、Sr-O、Al-F、Al-Cl的键能均大于 Be-O、Be-F、Be-Cl的键能,所以当有大量 Al、Sr 存在时就有助于在原子化时提高原子化效率,增加 Be 的消光值(见图 2a、2b)和消除 F⁻、Cl⁻等干扰(见图 5)。而 Sr-F、Sr-Cl 与 Be-F、Be-Cl 的键能相差不大,所以 Sr 对 F⁻、Cl⁻ 干扰的消除效果不如 Al 显著。

表 5 氧化物和卤化物的键能(千卡/摩尔)^[14]

元素	M-O	M-F	M-Cl
Be	107±5	138±10	92.8±2.2
Al	119.5±2.5	158.6±1.5	118±3
Sr	111±20	129.5±1.6	97±3

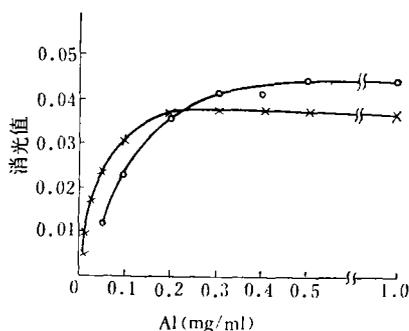


图 5 Al 对 F⁻、Cl⁻ 干扰的消除作用

×——Be 2ppb + NH₄F 2 毫克/毫升 + Al
 o——Be 2ppb + BaCl₂ 2 毫克/毫升 + Al

从图 2a、b 和图 5 可看到,各种不同基体样品在石墨炉中原子化的过程是一个极其复杂的高温化学反应过程。然而随着加入基体量的增加消光值也随之增加并趋于稳定,当基体加入量大于 0.5 毫克/毫升后消光值基本恒定。

参 考 资 料

- [1] Sighinolfi, G. P., *At. Abs. Newsl.*, 11(5), 96(1972).
- [2] 寺岛滋,分析化学(日),22,1317(1973).
- [3] Janouskova J. et al., *Chemické Listy*, 68. 969 (1974).
- [4] Siemer, J. et al., *Spectrochim. Acta*, 28B, 469(1973).
- [5] Khovezov, I. et al., *Z. Anal. Chem.*, 291. 127 (1978).
- [6] Campbell, E. Y. et al., *Talanta*, 25, 251(1978).
- [7] Owlus, J. W. et al., *At. Abs. Newsl.*, 14(4), 76(1975).
- [8] Gledney, E. S., *At. Abs. Newsl.*, 16(2), 42 (1977).
- [9] 韩恒斌、倪哲明,分析化学,6,4(1979).
- [10] 中岛良三,分析化学(日),27,135(1978).
- [11] Grewal, D. S. et al., *At. Abs. News.*, 16(5), 131(1977).
- [12] Hurbut, J. A., *At. Abs. Newsl.*, 17(6), 121 (1978).
- [13] L'vov, B. V., *Spectrochimica Acta*, 33B, 153 (1978).
- [14] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 58th. ed., 1977—1978.

天山托木尔峰地区山地生态系统的初步研究

黄瑞农 彭补拙 袁国映

(南京大学地理系) (新疆环境保护科学研究所)

托木尔峰(以下简称托峰)是天山最高峰,海拔 7435.3 米,位于我国新疆天山山脉的最西端。本文根据 1978 年 5—9 月参加托峰地区登山科学考察所获得的资料和采集到的样品,经室内分析整理而成。由于工业“三

废”和农业生产活动所造成的环境污染和不合理开发利用而引起自然界生态平衡的破坏,给人类的生产、生活和生存带来了极为严重的恶果,生态系统的研究为愈来愈多的人所重视。