

监测仪器

半自动 AF-1 型非色散原子荧光分析仪*

李绍元 张仲明 刘淑琴 王荣荣 韩恒斌

(中国科学院环境化学研究所)

原子荧光光谱法是一种比较新的分析方法,它的原理虽然同原子吸收光谱法一样早已被人熟知,但作为一种有实际意义的分析方法是在 1964 年首先由 Winefordner 等^[1]所认识。之后, Vickers 等^[2]在紫外区用日盲光电倍增管作检测器,提出非色散系统,大大简化了仪器结构,操作方便,适用各种物料分析。

本文在西北冶金地质研究所郭小伟等同志研制的 YD-1 型原子荧光分析仪的基础上试制了半自动 AF-1 型非色散原子荧光分析仪。该仪器适用于地质、冶金和各种环境样品中能形成氢化物的痕量砷、硒、汞、碲、锡和铋等元素的测定。

一、仪器结构和性能

仪器基本结构见图 1。

被分析样品由载气带人燃烧器,高温燃烧后产生自由原子云,激发光源经切光器变为交变光信号后通过导光管照射自由原子云,并在各方向产生荧光。与激发光源成直角方向用日盲管接收。机械切光器的另一端有一同步信号发生器,此信号经放大整形后与日盲管接受的信号一同送入选频放大器和解调器中。输出信号送面板式数字电压表显示,并送记录仪记录。

1. 半自动进样程序控制器

该仪器的工作过程均由程序控制器控

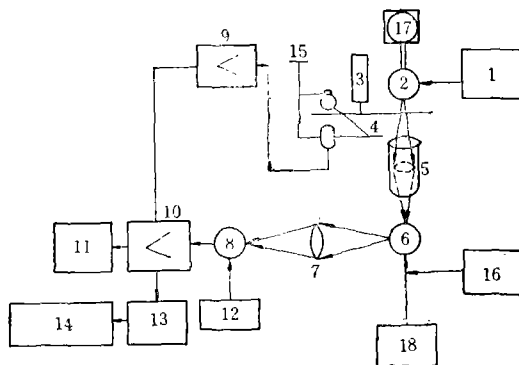


图 1 AF-1 型非色散原子荧光分析仪基本结构示意图

1.微波发生器 2.谐振腔及无极放电灯 3.机械切光器 4.光电同步信号 5.导光管 6.燃烧室 7.聚光镜 8.光电倍增管 9.同步放大器 10.放大器 11.记录仪 12.高压电源 13.峰值保持器 14.面板式数字电压表 15.机械移相装置 16.半自动进样控制器 17.无极放电灯位置调节器 18.燃烧炉位置调节器

制,见图 2。样品注入后按启动钮,进气电磁阀打开,记录仪开始工作,4 秒钟后,硼氢化钠溶液的电磁阀打开,硼氢化钠溶液注入量可在 0.5—4 秒的时间内调,4 秒钟后,记录仪停止工作。进气定时器从启动到电磁阀切断的时间是可调的,为 10—90 秒,适当地延长通气时间,是为了更好地清洗氢化物发生器。

2. 燃烧器的可控硅控制器

该仪器的燃烧器用可控硅控制温度,工作原理见图 3, W_1 是温度调节电位器。

* 本工作得到西北冶金地质研究所郭小伟同志的指導,北京电光源研究所支援汞灯,谨表谢意。

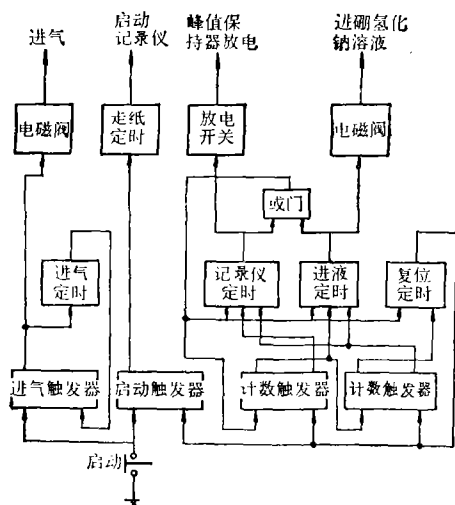


图 2 程序控制器方框图

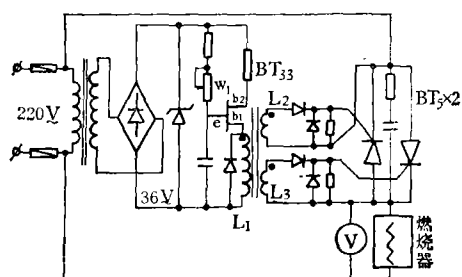


图 3 可控硅控制器原理图

上述两个控制器可作为原子荧光分析仪的附件使用,电路简单,调温方便,可满足使用要求。

3. 同步信号和无极放电灯机械调节器

无极放电灯在谐振腔中的位置很重要,位置不合适,谐振腔反射功率增加,使无极放电灯发射功率降低,分析灵敏度也随之降低。

同步信号与被测信号必须是严格的同相位,这样才能保证仪器灵敏度高,噪声小。为此设计了两个相同的机械调节机构,只是夹灯的夹具不同,见图 4。

4. 非填充式燃烧器和燃烧器位置调节器

原有的填充式燃烧器电热丝烧断后不易更换,本仪器为非填充式燃烧器,结构见图 5。

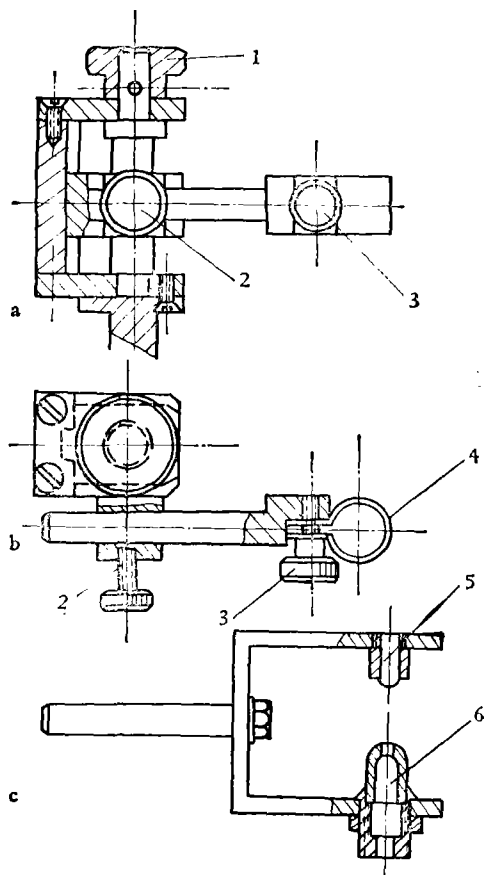


图 4 无极放电灯和同步灯机械调节装置

- a 正视图 b 俯视图 c 同步灯架
1. 上下调节旋钮 2. 左右调节固定旋钮 3. 无极放电灯固定旋钮 4. 无极放电灯固定夹 5. 光电三极管架 6. 发光二极管架。

把拉直的电热丝紧密地绕在石英管上,外套为两层耐火材料,耐温 1500°C ,金属固定套通过顶丝把整个燃烧器连成一体,燃烧器通过隔热板安装在升降台上。调节旋钮 9 可以使燃烧器上下移动,调节旋钮 8 可以左右移动。为了防止热辐射以及由于气流通过燃烧器致使火焰不稳,在石英管与耐火材料套之间的顶端填塞石棉。

二、应用实验

为检验 AF-1 原子荧光仪的实际应用性能,本文做了测定砷、硒、汞三种元素的条件实验,结果见表 1。

表 1 砷、硒、汞实验条件

条 件 \ 元 素	As	Se	Hg
氩气流速 (ml/min)	1000	1000	1600
负高压 (V)	380—420	380—420	380—420
石英炉温度 (V)	50	50	40
反应溶液体积 (ml)	8	8	8
KBHA 流速 (ml/s)、时间 (s)	1.5×3.5	1.5×3.5	— *
SnCl ₂ 流速 (ml/s)、时间 (s)	— *	— *	1.5×3.5
酸度 (HCl, N)	2—3	2—3	2—3
反应时间 (s)			
通气方式	溶液上方	溶液上方	溶 液 中
无极放电灯功率 W	35 (反射功率 6)	30 (反射功率 4)	8 (反射功率 2)

* 未加该种还原剂

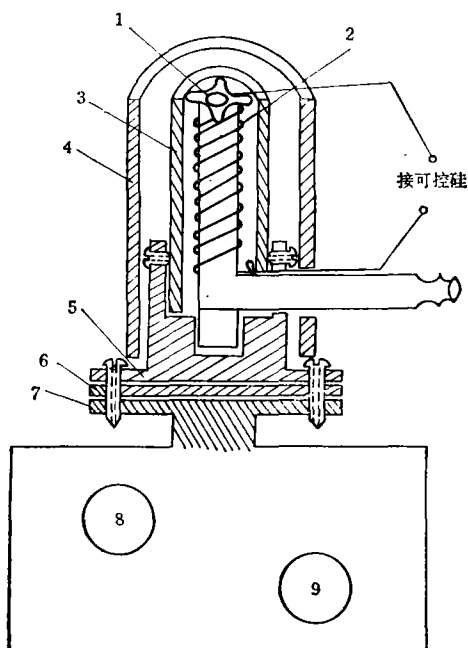


图 5 燃烧炉结构

1. 石英燃烧管 2. 电热丝 3. 耐火材料外套 4. 隔热外套 5. 金属固定座 6. 隔热石棉板 7. 升降台 8. 前后调节旋钮 9. 上、下调节旋钮

炉的实际温度未测，从电阻丝亮度估计约 700—800℃。

3. 仪器性能实验结果

(1) 微波电源功率对信号的影响

① 无极放电灯的挑选 实验表明，同一元素的不同灯(新灯)稳定性差别很大，实验前仔细挑选无极放电灯是获得良好重复性结果的必要条件。

② 在负高压不变的条件下，同一支灯测定的荧光信号，在一定范围内随着微波功率变化而改变，因此对于每一支灯必须通过实验找出稳定的功率范围，本实验最佳功率列于表 1。

(2) 负高压对信号的影响

在最佳固定功率条件下，随高压升高，被测元素的灵敏度增加，但电压太高，噪声增大稳定性不好，而电压过低，灵敏度低，本实验选择 380—420 伏为宜。

(3) 标准曲线

在表 1 给出的条件下，做砷、硒和汞的标准曲线，见图 6。标准曲线线性良好，适用浓度范围较大。

(4) 检出极限和精密度

选择砷、硒、汞各一固定浓度分别测定 11 次，计算标准偏差、相对标准偏差及检出极限，结果见表 2。

表 2 砷、硒、汞检出极限和精密度

元 素	As	Se	Hg
检出极限 $= \frac{2c\delta}{\bar{x}}$	0.0001 $\mu\text{g/ml}$	0.00016 $\mu\text{g/ml}$	0.00008 $\mu\text{g/ml}$
$\delta = \sqrt{\frac{\sum(\bar{x} - x_n)^2}{n-1}}$	$\pm 3.8\%$	$\pm 5.4\%$	$\pm 2\%$

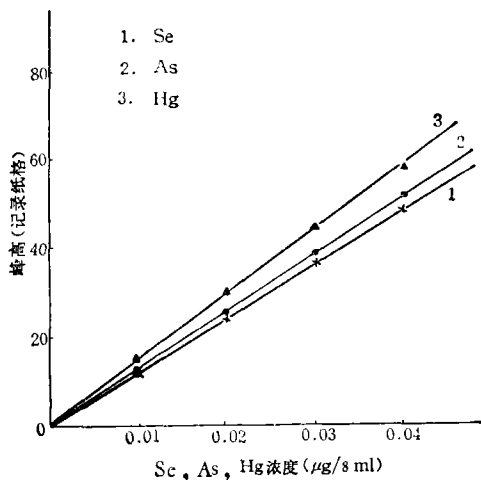


图 6 砷、硒、汞标准曲线

在 $\frac{2c\delta}{\bar{x}}$ 中, $\bar{x}$ 为荧光峰高平均值, c 为

浓度($\mu\text{g/ml}$) δ 为变异系数。

实验证明,本仪器对砷、硒、汞等能形成氢化物的微量元素具有很好的检出限及较好的精密度。表 2 的检出极限是在负高压 400 伏时得到的,如果增加负高压,测定灵敏度还可提高一个数量级。但考虑到分析实际样品需要大量酸和还原剂,用加大高压来提高灵敏度会大大增加试剂空白,使精密度降低,因此不能片面追求检出限。

参 考 文 献

- [1] Winefordnel, J. D. et al., *Anal. Chem.*, **36**, 16 (1964).
- [2] Vickers, T. J. et al., *Anal. Chem.*, **41**, 1476 (1969).

BOD 快速监测器——控制和评价活性污泥过程

杨林青 伍正贤 戚惟慧 刘 鹏

(兰州化学工业公司环保所)

生物法,主要是活性污泥法。就其生化过程的本质和目的来看,主要应考虑下述四个方面:(1) 活性生物质量。它是净化废水的实施者。实际上,操作活性污泥过程的关键,就是要把活性污泥“饲养”好。(2) 废水的生化性质。废水是微生物净化的对象,也是微生物生长的环境,其化学和物理性质的变化,必将对过程产生直接的影响。(3) 进水方式。活性污泥法,有多种工艺流程,一般是根据废水水质和对处理的要求确定适宜的

进水和曝气方式。(4) 出水质量。废水生物处理的目的,是去除可生物降解的有机物,也可以说是去除废水的 BOD。因此,以 BOD 作为出水的控制参数,无疑是十分合理的。本文即为上述四个方面的初步试验结果。

一、进水方式

兰化污水厂生化曝气池的流程如图 1 所示。曝气池全长 130 米,每间设有 6 个进水管。现有三种进水方式:(1) 1、2 号闸门