

表 4 阳离子对电沉积的干扰

阳离子	加入量 mg	体系 I 沉积率%*			体系 II 沉积率%*		体系 III 沉积率%*			体系 IV 沉积率%*		
		²³⁷ Np	²³⁹ Pu	²⁴¹ Am	²³⁷ Np	²³⁹ Pu	²³⁷ Np	²³⁹ Pu	²⁴¹ Am	²³⁷ Np	²³⁹ Pu	²⁴¹ Am
Ca ²⁺	0.50	92	87	37	92	—	89	95	74	73	81	96
	2.00	68	48	—	87	—	69	89	69	54	46	70
Al ³⁺	0.40	95	96	66	88	—	70	80	28	83	88	85
	2.00	87	92	—	83	—	64	55	12	80	65	80
Fe ²⁺	0.30	93	42	55	92	—	79	80	50	91	91	97
	1.00	89	33	—	91	—	64	72	16	88	75	91
Ce ³⁺	0.30	84	68	50	62	—	90	97	68	92	92	86
	1.00	67	27	—	—	—	63	87	18	60	58	61
无干扰时		98	96	74	98	42	98	100	83	100	100	100

* 表中数据为四次实验平均值,精密度在 3% 以内。

小 结

1. 氯化氨-草酸体系具有沉积速度快,抗干扰能力强等优点,可在 90 分钟内定量沉积 ²³⁷Np、²³⁹Pu、²⁴¹Am,不足之处是产生有毒气体(氯气放出);硝酸-草酸和硫酸铵体系可在 2 小时里定量沉积 ²³⁷Np、²³⁹Pu,对 ²⁴¹Am 的沉积率较低。

2. 用上述三种体系制备的电沉积源(单

一或同时)光亮、牢固,适用 α 放射性(或 α 谱)的测量。

参 考 文 献

- [1] 刘书田. 核防护. (4), 1(1980).
- [2] 李树棠等. 辐射防护. 3(1), 53(1983).
- [3] 朱震南等. 辐射防护通讯. (1), 30(1981).
- [4] Puphal K. W. and R. Olsen, *Anal. Chem.*, 44 (2), 284 (1972).
- [5] Talvite, N. A. *Anal. Chem.*, 44 (2), 280 (1972).
- [6] 战庆长等,核仪器与方法, 3(4), 54(1983).

热 能 分 析 仪 的 研 制

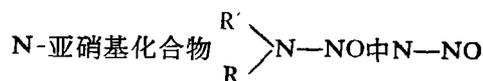
邵又雅 张文彬 王荣荣 秦文娟 彭美生

(中国科学院环境化学研究所)

N-亚硝基化合物是一类很强的致癌物,严重地危害着人的健康,因而受到环境部门与医学部门的高度重视。但是由于它们种类多,毒性强,分布广,浓度低,挥发性差别大,又易被紫外光光解,为检测和定量带来很大的困难,一般的化学方法及色谱法都难以达到所需的灵敏度和可靠性。而“热能分析仪”(TEA)是目前公认的检测 N-亚硝基化合物

最灵敏的仪器。

一、“TEA”的基本原理



键较弱,离解能大约为 8—40 千卡/克分子,而有机化合物中大多数键的离解能为 60—100 千卡/克分子,因此,可选用合适的

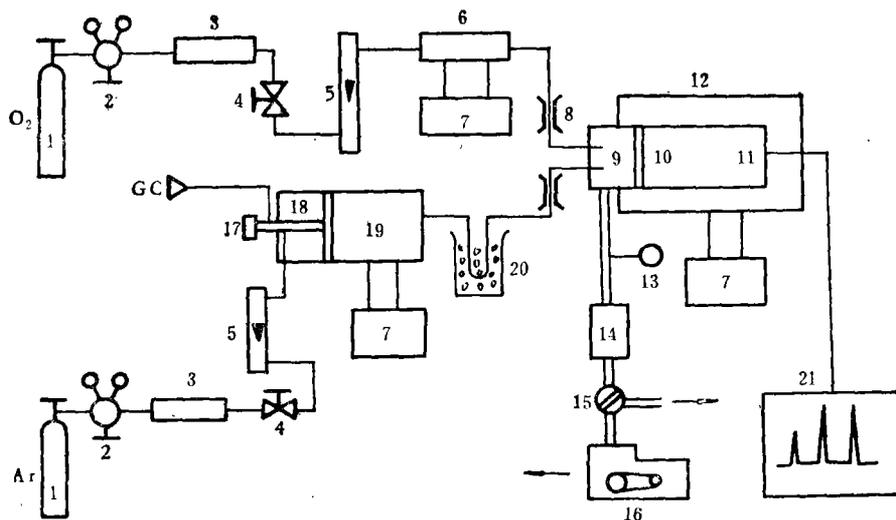


图1 TEA 流程示意图

1.贮气瓶 2.减压器 3.净化管 4.针型调节阀 5.流量计 6.臭氧发生器 7.电源 8.阻力器 9.反应室 10.滤光片 11.光电倍增管 12.半导体制冷器 13.真空表 14.活性炭 O₃ 捕集阱 15.三通活塞 16.真空泵 17.“TEA”直接进样口 18.汽化室 19.催化裂解室 20.冷阱 (-78℃--150℃) 21.信号记录装置

催化剂使 N—NO 键断裂,不破坏其它键,产生亚硝酰基 ($\cdot\text{NO}$),这是 N-亚硝基化合物所特有的。亚硝酰基在很低的温度下仍有很高的蒸气压,可通过 -150°C 的冷阱进入抽真空的反应室,而有机溶剂及其他裂解产物被冷阱截留。 $(\cdot\text{NO})$ 在反应室中与 O_3 反应形成激发态的二氧化氮 (NO_2^*),当 NO_2^* 衰变到基态时,可发射出特征的近红外辐射 ($0.6\text{--}2.8\mu$),用对近红外光敏感的光电倍增管检测,可得知 N-亚硝基化合物的存在。 NO_2^* 的产率是符合化学计量的,因此测得的此近红外光的强度正比于 N-亚硝基化合物的含量。

由于分子间的碰撞频繁,大多数 NO_2^* 都以热碰撞的形式失去能量,只有极少量的 NO_2^* 能以放出红外辐射的方式衰变到基态,能放出红外辐射的 NO_2^* 占有 NO_2^* 的比例与反应室的真空度成正比,所以抽真空可以提高检测的灵敏度。图1为 TEA 的流程示意图。

二、TEA 研制中的关键问题

1. 催化剂的研制

获得使 N—NO 键选择性断裂的专用催化剂是研制 TEA 的必备条件。我们研制的催化剂,当裂解温度高于 210°C 时,都可以使 N—NO 键完全裂解。用“氧化-吸收-格氏试剂比色法”测定了催化剂的选择性,在所测试的 19 种含氮有机物与一种酚,一种醌类化合物中,除 2,4-二硝基酚和 2,4-二硝基氯代苯有明显的干扰外,其它基本无干扰。最近用 TEA 直接进样法,用 20 种化合物试验了 TEA 的选择性,都无干扰,进一步证明催化剂的选择性是很好的。

2. 反应室结构的选择

我们先后加工了五种类型,不同尺寸的反应室,用 NO 与 O_3 作模拟实验,发现图2结构的反应室反应效率较高。

3. 高浓度臭氧发生器的研制

臭氧的浓度对反应效率有很大的影响,

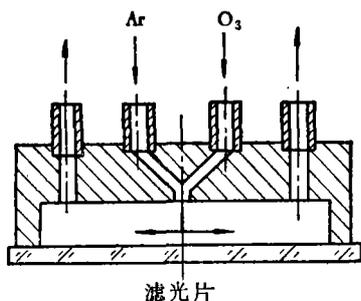


图2 反应室结构示意图

为此我们研制了小型高浓臭氧发生器（无声放电法），其臭氧浓度最高可达几万 ppm。选择适当的臭氧浓度，TEA 的灵敏度就可提高很多倍。

4. 光电倍增管的选择

因为一般的光电倍增管只对紫外光与可见光敏感，而我们要测定的是近红外辐射。目前国内外仅有少数型号的管子对波长大于 $0.6\mu\text{m}$ 的近红外光有微弱的响应，并且同一种型号的不同管子对近红外光的灵敏度可相差二个数量级，所以用于 TEA 的管子，必须严格地挑选。

5. 电路与气路的设计

因为 TEA 中既有上万伏的高压单元，又有低压大电流电源，既有高温部件（几百度），又有低温部件（ -20°C ），既有高压气路，又有真空系统，同时还有腐蚀性很强的臭氧，因此电路，气路系统的设计及材料的选择就显得十分重要，任何疏忽都会降低仪器的性能。

三、TEA 的性能

1. TEA 的灵敏度

因为色谱柱的材料，柱温以及 TEA 的裂解室温对色谱峰型有明显的影响，所以 TEA 的峰高定量的灵敏度随柱温及裂解温度升高而升高。当柱温 $T_c = 150^\circ\text{C}$ ，裂解温度 $T_D = 392^\circ\text{C}$ 时，GC-TEA 的灵敏度为 $5 \times 10^{-10}\text{gDMNA}$ (N-二甲基亚硝胺)。

2. GC-TEA 的精确度

在正常工作条件下，用含有 $0.055\mu\text{g DMNA}/\mu\text{l}$ 与 $0.075\mu\text{g DENA}/\mu\text{l}$ 的 CS_2 溶液重复进样 11 次，求出峰高定量的相对偏差分别为 $\sigma_{\text{DMNA}} = 1.06\%$ 和 $\sigma_{\text{DENA}} = 0.72\%$ ，由此可见本设计的重复性是好的。

3. GC-TEA 的稳定性

从 1983 年 4 月 1 日至 1984 年 6 月 9 日一年多的时间内，多次试验的结果，灵敏度基本上都在 $5 \times 10^{-10}\text{g}$ 至 $3.5 \times 10^{-9}\text{g DMNA}$ 范围内。因此，在严格控制操作条件的情况下，TEA 的性能是比较稳定的。

4. TEA 的选择性

我们选用二十种有代表性的化合物的二氯甲烷溶液直接进样来测试 TEA 的选择性。其中只有五种的应答值低。可见 TEA 的选择性是较好的。试验时 TEA 系统未用冷阱，如果用冷阱来除去溶剂及裂解副产物，并通过 GC 进样，TEA 的选择性可能会更好。表 1 为试验结果。

5. GC-TEA 的动态线性范围

曾用不同进样体积的三种不同浓度的标准液作 GC-TEA 的动态线性范围试验，由于仪器量程限制，进样量上限只作到 $2.6\mu\text{g DMNA}$ 。在我们所试的 0.002 至 $2.6\mu\text{g}$ 进样范围内，DMNA 与 DENA 峰高与进样量均呈很好的线性关系。

6. GC-TEA 基线的稳定性

开机一个小时后，在最灵敏档测定 GC-TEA 的基线漂移，每小时不大于记录仪满量程的 0.5% 。

四、样品分析结果

我们用初始的 TEA 装置与国产的 SP-2305E 气相色谱仪联用，一年多来对水、土壤、蔬菜、水果、奶制品、粮食、肉类、鞣革废液以及人的胃液等大量样品做了分析，部分分析结果列于表 2。

上述样品仅经简单的提取，未经进一步纯化处理，即可得到清晰的色谱图，用仪器的

表 1 TEA 干扰试验结果

化合物名称	与 DMNA 的应答比	化合物名称	与 DMNA 的应答比
吡啶	0	对硝基苯肼	$4.7 \times 10^{-3} *$
2,3-二酮茚	0*	抗坏血酸	0*
吡嗪	0*	对二甲氨基苯甲醛	0
氨基咪唑	0*	氨基乙酸	0*
无水对氨基苯磺酸	0*	甘露醇	0*
氧化偶氮苯	0	二苯偶氮碳酰肼	$1.0 \times 10^{-3} *$
苯胺	0	邻氨基酚	$2.0 \times 10^{-4} *$
邻甲苯胺	0	Nitria	0*
乙酰乙酰苯胺	9.4×10^{-6}	二氯甲烷	2.8×10^{-6}
氨基磺酸	0*	亚硝基苯胺铵盐	**
8-羟基喹啉	2.6×10^{-5}		

* 峰高相同时,每微升干扰物饱和液相当于 DMNA 的微克数。

** 峰太大,无法测定峰高。

表 2 样品部分分析结果

样品名称	含量 (ppb)	化合物名称				
		N-二甲基 亚硝胺 (DMNA)	N-二乙基 亚硝胺 (DENA)	N-二正丙 基亚硝胺 (DPNA)	N-亚硝 基吡啶	N-亚硝 基吡咯烷
化工厂污水		1.38	2.25	1.18	—	—
蔬菜		1.80	0.90	—	—	—
二甲胺脱毛液(B)		0.14	—	—	—	—
猪肉(临河)		—	81.92	—	—	—
土壤(临河)		—	10.88	—	—	—
玉米(临河)		—	8.32	—	—	—
酸米汤(临河)		—	1105.9	—	—	—
酸菜		—	485.4	—	—	—

表中“—”为未检出

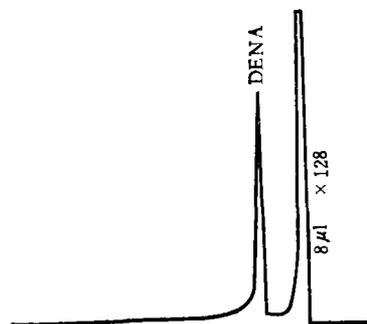


图 3 猪肉样品的 GC-TEA 谱图。

最灵敏档可检出样品浓度的下限值。

五、结 论

经一年多的实验证明,本文研制的 TEA 分析仪性能达到设计指标,对 N-亚硝基化合物的分析,快速,灵敏,选择性好,仪器稳定性好。

致谢: 本工作是在李芥春同志指导下进行的,并得到庄亚辉、徐晓白、何衍葆等同志

的支持与帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

[1] Magee, p. and Barnes, J., *Adv. Cancer Res*, **10**,

164 (1976).

[2] Fine, D. H. et al., *Analytical Chemistry*, **47**
(7), 1188 (1975).

ZM-II 型原子吸收分光光度计中降低石墨 炉电源干扰的途径

景士廉、张东华、阎炎、俞楚明、王荣荣

(中国科学院环境化学研究所)

中国科学院环境化学研究所研制的ZM-II型原子吸收分光光度计的主要特点之一是配用了QR-1型可调快升温石墨炉电源和钨钼石墨管。由于电源功率大、升温速率快;塞曼效应原子吸收分光光度计具有优良的背景校正能力,所以它易于测定高温稀土元素,消除了记忆效应、背景吸收对测试结果的影响,可以以较高的灵敏度、精密度给出高温元素的测试结果。但是一般的塞曼效应原子吸收分光光度计与快升温石墨炉电源连接时,带来了扣背景能力降低、重现性差、氩气消耗增加的新问题。如何解决这些问题是快升温石墨炉电源与塞曼效应原子吸收分光光度计连接的一个难题。

一、抑制电磁干扰,增强背景校正能力

ZM-II型原子吸收分光光度计,就其所利用的塞曼效应原理而言,扣背景能力是很高的,但不是无限的,主要限制是空心阴极灯的能量。实验证明较好的空心阴极灯具有较好的背景校正能力。这说明到达光电倍增管光能量的大小直接影响扣除背景的效果。图1给出了As(1937 Å)、Pb(2833 Å)、Cu(3247 Å)静态背景校正结果。其方法是在图1中所给出的实验条件下衰减灯电流,使其产生相当于0.3、0.6、1.0、1.4、1.6、1.8、2.0

的背景消光值。在真实的使用条件下,在样品原子化的一刹那间,若产生强烈的背景吸收,譬如消光值为2.0,这时到达光电倍增管的能量只有无背景吸收时的1%,仪器的噪声明显增加。可是这种噪声的升高只产生在背景吸收发生的一瞬间,只要背景吸收完毕就一切恢复正常,因而产生一随机的干扰峰,其大小与灯的能量成反变关系。如图1表明As(1937 Å)背景消光值为2.0时,干扰峰不会大于0.05;而对于Cu灯,同样是2.0的背景消光值则不会大于0.002。因此可以得出结论,仪器校正背景的能力与背景吸收时记录噪声有关。要想改善仪器的背景校正能力,就得减小背景吸收发生时的噪声。噪声的来源主要有两个方面:(1)仪器本身固有噪声;(2)石墨炉原子化时,电源产生的电干扰和磁干扰。前者可通过精心设计的弱信号放大器和仔细的焊接来减小,后者需通过电的和磁的屏蔽来解决,本文着重讨论电屏蔽和磁屏蔽降低仪器噪声、提高背景校正能力的方法。

在原子吸收分光光度计中,石墨炉电源对接收放大器的干扰主要从光电倍增管至主放大器之前的电路进入,其方式有两种,第一种是电容性的或称电的耦合,这是石墨炉电源回路和接收放大回路电场相互作用的