

机肥,对水稻积累汞的量有一定影响,施入适量有机肥和硫化钠可减少作物积累的汞量。

参 考 文 献

- { 1 } 中国科学院地理研究所环保室,汞的环境地球化学,1977年。
- { 2 } 中国科学院南京土壤研究所,土壤含汞量与水稻关系的初步研究,1975年。
- { 3 } 北京东南郊环境污染调查协作组,通惠河污水灌溉区重金属和其它毒物污染状况调查,1977年。
- { 4 } 熊毅,土壤中重金属综合方式和机制,土壤农化参考资料,第二期,1975年。
- { 5 } Van Faassen, H. G., Effect of Mercury Com-

pounds on Soil Microbes, *Plant and Soil*, **33**, 485 (1973).

- [6] Jonasson, I. R., Mercury of the Nature Environment, *Geological Survey, Canada*, 1970.
- [7] Martin, J. T., *Analyst*, **85**, 413 (1963).
- [8] Rolf Hartung, *Environmental Mercury Contamination*, 1972.
- [9] U. S. Environment Protection Agency, Corvallis Oregon, *Heavy Metal Accumulation in Soil and Vegetation* (1974).
- [10] Warren, H. V. et Delavault, R. E., Mercury Content of Some British Soil, *Oikos*, **20**, 537—539 (1969).

偏硼酸锂溶液干渣发射光谱法用于环境分析

孙涤君 朱梅香 张永兰

(中国科学院环境化学研究所)

溶液干渣光谱法分析杂质含量已广泛应用。但分析环境样品时,谱线强度因基体组分不同而改变很大,要得到准确的分析结果,必须令标准样品的组分与分析样品的相似。但对组分变化大和复杂的环境样品,分析很困难;对一些贵重或难提纯的样品,配标准也不容易。文献中提到较重要的方法有 Harvey 法^[1]、Addink 法^[2]、Gordon 法^[3-5]。这些方法使用公共基体、稀释 10—100 倍,基体影响可以消除,但灵敏度也下降。

我们使用 LiBO_2 与基体之比为 1:1, 有效地消除了基体影响,并且由于稀释倍数小,灵敏度也高,从而建立了一种基于溶液干渣法的通用光谱定量分析方法。

实 验 部 分

一. 溶液和标准配制

1. 内标混合液: 每毫升含偏硼酸锂 10 毫克,钐、钇 80 微克,氧化钬 400 微克。

2. 14 个混合离子溶液: 每毫升含钡、钴、锰、铁、铬、钼、铅、镍、钒、铜、镉、锡 100 微克(分析大气飘尘时,配成每毫升含铁、铅、铜

1000 微克), 锌 1000 微克,铍 10 微克。溶液中硝酸或盐酸占总体积的 1/4。

3. 标准溶液配制: 分别吸混合离子溶液 1.00、0.300、0.100、0.030、0.010、0.003、0.000 毫升,各加内标混合液 5.00 毫升,用水稀释到 10 毫升。

二. 采样和样品处理

1. 大气飘尘

(1) 采样: 用 $\phi 10$ 厘米滤头,快乐牌吸尘器抽气。用合成纤维滤膜(北京合成纤维实验厂产品),以 10 立方米/小时的流速抽气 4—6 小时,抽气容量为 40—60 立方米。

(2) 样品处理: 取 1/4 滤膜样品于铂坩埚中,450℃ 马弗炉烧 6 个小时,除去有机物后,加 1 滴氢氟酸,1 毫升 1:1 硝酸,加热蒸干。趁热加 0.5 毫升 1:1 硝酸,稍加热即溶解,再加 0.5 毫升内标混合液,用水稀释至 1 毫升。

2. 水样

取 100 毫升水样清液,加 5 毫升内标混合液、50 毫克酒石酸铵(重结晶提纯),加热

浓缩至 10 毫升以下(加出现少量沉淀, 则过滤, 洗涤后弃去沉淀), 转移入 10 毫升容量瓶, 用 5% 硝酸稀至刻度。

如水样含盐量较低, 则 100 毫升水样加 5 毫克酒石酸铵、0.5 毫升内标混合液, 加热浓缩至 1 毫升。

3. 粮食

准确称取样品 10 克或 1 克于铂坩埚中, 加热炭化, 450℃ 马弗炉烧 10 个小时, 除去有机物。残渣中加 5 毫升 1:1 硝酸, 加 15 滴氢氟酸, 加盖(不要封严), 在电炉上加热蒸干。乘热加 4 毫升 1:1 硝酸, 稍加热溶解, 转移入 10 毫升容量瓶, 加 5 毫升内标混合液, 用 5% 硝酸稀至刻度。

4. 淤泥

取磨匀的干淤泥 50 毫克, 加 5 毫升 1:1 硝酸、5—10 滴氢氟酸, 加盖(不严), 蒸干。再加 5 毫升 1:1 硝酸, 加热溶解, 过滤残渣, 用 15 毫升水洗滌, 滤液浓缩至 5 毫升以下, 加 5 毫升内标混合液, 转移入 10 毫升容量瓶, 用水稀释至刻度。

分析各类样品时, 都要做一份试剂空白。

三. 光谱分析

1. 溶液干渣: $\phi 6$ 毫米石墨平头电极, 在交流电弧 10 安培下空烧 15 秒, 去杂质。在电极头上滴加 3% 聚苯乙烯苯溶液封闭剂。然后再将标准和样品分别滴在电极上, 红外灯蒸干后, 电炉加热至烟赶净。

2. 仪器和摄谱条件

Q-24 中型石英光谱仪。

一米光栅光谱仪: 转角 8.63°, 倾角 3.65°, 焦距 8.6 毫米, 主要测 Zn (2139 埃) 和 Cd (2288 埃)。

KCA-1 光谱仪, 玻璃系统, 中心 4300 埃, 测 Ba (4554 埃) 和 Sr (4077 埃)。

光谱仪的狭缝, 均用 10 微米。狭缝前放铂二阶梯减光板, 透过率为 100% 和 10%。

Zeiss II 型测微光度计。

用 II 型照相干板(天津产), 长波用红特硬板。测 Zn 和 Cd 时, II 型板在 20% 水杨酸钠(乙醇/水 = 1/1) 液中浸 3 秒, 吹干后使用。D-11 显影液, F-5 定影液。

3. 分析线对

用 P 标尺, 测 $P_{分析线}$ 、 $P_{背景}$ 和 $P_{内标}$ 。对 3500 埃以下用反差 = 1; 3700 埃以上, 用反差 = 2, 求出背景, 扣除 D 值后, 求得 $\log I_{线}$ 和 $\log I_{内标}$ 。

用 $\log \frac{I_{线}}{I_{内标}}$ 对 $\log C$ 作图。内标线用 Sc 2552

埃或 Sc 4246 埃、Pd 3114 埃、In 2306 埃。

分析线对(括号内为内标线): Zn 2138 埃(In), Ba 2335 埃(Sc 或 Pd), Bc 2348 埃(Sc), Mn 2593、2576 埃(Sc 或 Pd), Fe 2599 埃(Sc 或 Pd), Cr 2677 埃(Sc 或 Pd), Pb 2833 埃(Pd), Sn 2840、2863 埃(Pd), Ni 3050 埃(Sc 或 Pd), Co 2407、2411、2424 埃(Sc 或 Pd), Mo 2816、3170 埃(Sc), V 3185、3184 埃(Sc), Cu 3247 埃(Pd), Sr 4077 埃(Sc 4246 埃), Ba 4554 埃(Sc 4246 埃)。

四. 分析结果

1. 回收率试验: 为了检查 5 毫克/毫升 LiBO_2 控制基体能力的大小, 并观察能否不使用文献通用的模拟基体^[6-9], 用标准加入法进行回收率试验, 结果(五次平均)列于表 1。回收率在 $100 \pm 20\%$, 在光谱定量分析误差范围内。表内同时列出摄谱 20 次所得的标准偏差系数。

2. 样品分析: 分析结果列于表 2, 部分元素分析结果分别和原子吸收法、色谱法、分光光度法、光谱的固体粉末法以及加入法对照, 结果相符, 说明 LiBO_2 有很强控制基体能力。

结 论

从各种样品的回收率和分析结果来看, 每毫升 5 毫克偏硼酸锂用于溶液干渣法, 能消除基体影响, 所以可作为通用光谱定量分

表 1 样品的回收率和标准偏差系数

回收率 (%) / 样品	元素														
	铅	镍	镉	钡	铍	铬	锰	铁	铜	锌	锡	钴	铝	钒	
大气飘尘	95	84	104	104	95	105	101	109	109	104	—	—	—	—	
水	93	118	—	—	97	105	94	—	125	—	85	120	107	115	
粮食	120	94	—	—	84	93	92	—	106	—	85	98	81	—	
淤泥	102	110	—	—	102	94	104	—	92	—	—	73	—	—	
标准偏差系数 (%)	22	17	—	—	7.5	20	21	10	25	—	17	17	20	13	

表 2 样品分析结果

单位(微克/米 ³) / 样品号	元素													
	铅		铜		铬		铁		锰		铍		钒	
	光谱法	原子吸收法	光谱法	原子吸收法	光谱法	原子吸收法	光谱法	原子吸收法	光谱法	原子吸收法	光谱法	原子吸收法	光谱法	原子吸收法
大气飘尘 1	0.47	0.59	0.092	0.15	0.029	0.013	12.2	6.1	0.2	0.35	0.0012	0.0007		
大气飘尘 2	0.46	0.40	0.35	0.33	0.033	0.015	8.5	8.7	0.35	0.37	0.0009	0.0009		
大气飘尘 3	0.57	0.48	0.18	0.21	0.031	0.024	10.8	5.4	0.47	0.46	0.0015	0.0014		
大气飘尘 4	0.42	0.32	0.31	0.27	0.28	0.11	12	6.2	0.82	0.49	0.0026	0.0027		

水样	锰		钴		铅		锡		镍		钒		铜*		铬*		铍**		铝*	
	加入	测得																		
	微克/毫升																			
1	0.30	1.9	3.0	4.0	0.30	2.9	3.0	3.6	3.0	3.0	—	—	2.6	2.3	3.7	7.0	0.7	0.6	8.0	8.0
2	0.30	0.30	0.30	0.49	0.30	0.37	0.30	0.36	0.30	0.46	0.30	0.50	3.3	2.5	4.0	7.0	0.4	0.4	12	8
3	0.30	0.30	0.30	0.45	0.30	0.44	0.30	0.42	0.3	0.43	0.30	0.45	2.5	2.1	6.0	2.8	1.9	1.8	11	9
4	0.30	0.36	0.30	0.46	0.30	0.48	0.30	0.32	0.3	0.45	0.30	0.42	2.7	4.5	3.2	2.8	1.0	0.8	7	8

样品号	元素	铅		铜			铍		锰	
		光谱法	光谱固体粉末法	光谱法	原子吸收法	分光光度法	光谱法	原子吸收法	光谱法	原子吸收法
玉	1	3	4	5	—	4.9	—	—	6	9.3
	2	2	3	3	—	4.4	—	—	6	7.0
米	3	5	7	1.6	—	1.8	—	—	8	9.5
	4	9	6	1.5	—	2.3	—	—	7	9.5
淤	1	—	—	33	26	—	3.2	3.0	—	—
	2	—	—	35	42	—	1.1	2.5	—	—
泥	3	—	—	23	33	—	1.4	1.3	—	—
	4	—	—	30	24	—	0.9	1.3	—	—

* 分光光度法测; ** 色谱法测。

析方法。偏硼酸锂是强高温熔剂,有利于分析元素在标准和样品中蒸发速度一致;大量偏硼酸锂能使弧焰温度稳定,谱线激发条件一致,扩散速度稳定,有效地控制了成分变化,因而可用一套偏硼酸锂标准分析大气飘尘、水、粮食、淤泥样品。

参 考 文 献

- [1] Harvey, C. E., Semiquantitative Spectrochemistry. ARL Glendale Calif., 1964.
[2] Addink, N. W. H., D C Arc Analysis. Mac-Millan, London, 1971.
[3] Gordon, W. A., U. S. Patent 3,396,303,

August 6, 1968.

- [4] Gordon, W. A. et al., Spectrochimica Acta, 25B, 123 (1970).
[5] Gordon, W. A. et al., Advances in the Chemistry (Simmons, I. L. et al. ed.), Vol. 6, pp. 23—43, Plenum. New York, 1973.
[6] Зырин, И. Г. и Обухов, А. И., Спектральный Анализ Почв Растений и Других Биологических Объектов ИЗД. МГУ, 1977,
[7] Akiyoshi, Sugimae, Anal. Chem., 46, 1123 (1974).
[8] LeRoy, V. M. et al., Anal. Chem., 46, 369 (1974).
[9] Еременко, В. Я., Спектрографическое Определение Микроэлементов в Природных Водах. Л. Гидрометиздат, 1969.

气相色谱仪和测汞仪联机测定有机汞*

张 燮 任孝刚

(吉林大学化学系)

水中甲基汞的含量极低,一般为 ppb 级,尤其是对自然本底的测定就要求更高了。因此对水样浓缩方法的研究和对灵敏度高、选择性好的检测手段的探讨是非常必要。

分析有机汞的方法很多^[1-9],但各有优缺点。我们对气相色谱仪——测汞仪联机测定水中有机汞的方法作了进一步的探讨,水样经装有巯基棉柱吸附,用盐酸淋洗,再用苯萃取,而后注入 1—10 微升苯溶液到色谱柱进行分离,用我校自制测汞仪进行测定,与前人的工作最大不同点是没有选取惯用的氮气作为载气,而选用氢气。在纯氢气氛中,氯化甲基汞在我们所选用的条件下被氢还原,释放出原子态汞蒸气,原子化效率很高,从而提高了分析灵敏度,最小检知量可达 1×10^{-11} 克,可与带电子捕获检测器的气相色谱法相媲美。本法可以应用到天然水中有机汞的分析,相对标准偏差为 2.1%。

实 验

一、仪器装置及试剂

1. 上分 100 型层析仪与吉林大学化学系自制 JD-502 型测汞仪联机,色谱柱出口与测汞仪吸收池入口直接连接。

2. 主要试剂

(1) 氯化甲基汞标准苯溶液(贮液): 含汞 0.02 毫克/毫升。

(2) 氯化甲基汞标准水溶液(贮液): 含汞 0.02 毫克/毫升。

(3) 巯基棉^[10]: 含 3.4% SH 基。

二、色谱最佳条件的选择

1. 色谱柱: 直径 3 毫米,长 1 米不锈钢 U 型管柱两个串联,内装 4.5 克 GDX-102 型高分子微球固定相(40—60 目)。

2. 柱温: 固定汽化室温度 250℃,载气流速 100 毫升/分,注入 1 微升 6×10^{-7} 克汞/毫升氯化甲基汞苯溶液,测定柱温的影响,以峰高对温度作图。低于 165℃ 时峰形宽而不好,柱效低。峰高随温度增高而增高,在 170—195℃ 之间有一坪台,故选择 182℃。

* 金硕、韩志中、姜洪文参加部分工作。