

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。

3. 汽化室温度: 固定柱温 182℃, 载气 100 毫升/分, 注入 1 微升 6×10^{-7} 克汞/毫升氯化甲基汞苯溶液, 测定汽化室温度的影响, 选择 250℃。

4. 载气: 选用氢作为载气, 流速在 75—200 毫升/分内对峰高无影响, 流速过低柱效低, 峰形宽而不好; 流速过高, 由于测汞仪为浓度型检测器, 应答值会下降, 选择流速 100 毫升/分为宜。

利用上述所选择的色谱条件, 注入 1 微升氯化甲基汞的苯溶液得典型色谱流出曲线如图 1 所示。汞峰先流出, 保留时间为 37 秒, 峰形好, 稍有拖尾, 回到基线后, 苯峰开始流出, 汞-苯物质对的分离度大于 1.4, 能够分离完全; 苯的保留时间为 1 分 38 秒, 峰形宽, 拖尾较严重, 需要 4 分钟以后才能回到基线。如果进样 10 微升, 拖尾更严重, 需要 10 分钟以上才能回到基线。拖尾严重的主要原因是由于柱后气路内死体积大, 以及柱后气路和吸收池是在室温 (约 10℃) 下工作, 比柱温低 170℃, 显现出冷区效应, 致使苯峰拖尾严重。在此汞峰和苯峰能够完全分离的情况下, 一般采用当汞峰流出后, 由柱后将苯放空, 这样

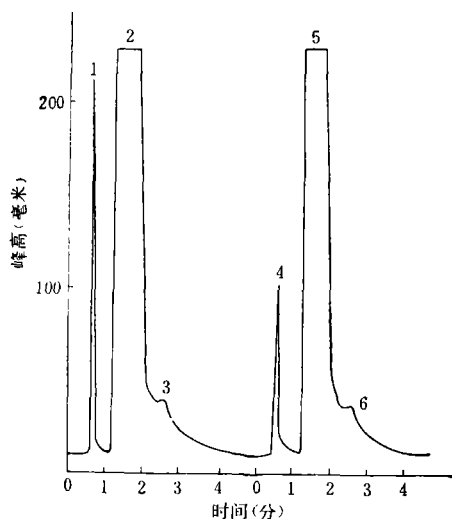


图 1 标准溶液典型色谱图

1. 汞峰 8×10^{-10} 克; 2, 5. 苯峰; 4. 汞峰 4×10^{-10} 克; 3, 6. 苯中杂质峰。

就克服了苯在柱后检测系统内的冷区效应和死体积大所引起的拖尾现象, 如注入 1 微升试样时 3 分钟内回到基线, 注入 10 微升试样时在 7 分钟内回到基线, 缩短了分析时间, 结果满意。

三、标准曲线

用氯化甲基汞苯溶液配成 1×10^{-8} — 8×10^{-7} 克汞/毫升标准系列苯溶液, 用前述选定的色谱条件, 注入 1 微升, 测量峰高, 以峰高对甲基汞含量作图 (图 2), 在 0.01—0.8 毫微克范围内呈线性关系, 可作定量分析, 最小检出量为 1×10^{-11} 克。

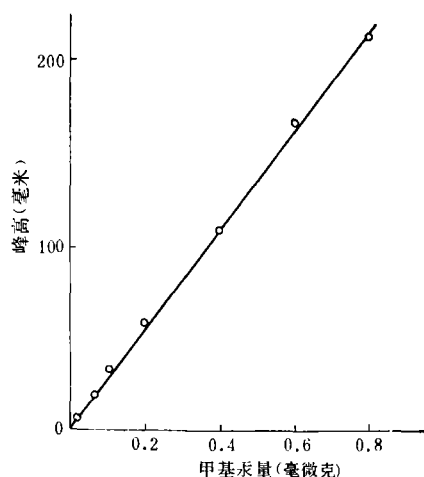


图 2 标准曲线

四、工作曲线

取 1000 毫升不含有机汞的水, 用盐酸调节 pH 值 3—4, 加入氯化甲基汞水溶液, 配得每升水中含有 0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 微克汞的氯化甲基汞水溶液, 分别通过装有 0.1 克巯基棉的吸附柱, 流速 25—30 毫升/分, 而后用 3 毫升 2N 盐酸淋洗, 再用 1 毫升苯进行萃取, 取 1 微升苯层注入色谱柱, 按前述条件测定峰高, 以峰高对试样浓度作图 (图 3), 0.04—1 微克/升浓度范围内呈线性关系, 与标准曲线相比其斜率略低, 这主要是由于 1 体积苯萃取 3 体积水相中的有机汞, 萃取率只有 78% 所致。

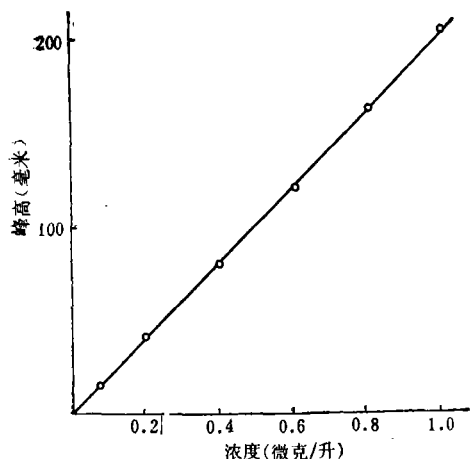


图3 工作曲线(进样1微升)

为提高相对灵敏度,增大10倍进样量(10微升),工作曲线示于图4,最小检出浓度达0.004ppb。在制做此工作曲线时,冷区效应较为严重,造成苯凝聚在检测系统的气路中,致使被吸附的汞量增加及基线稍有漂移,因而曲线的斜率降低和弯曲。此时可以在分析一个试样后,通气2—3分钟,清洗检测系统的气路来加以克服。

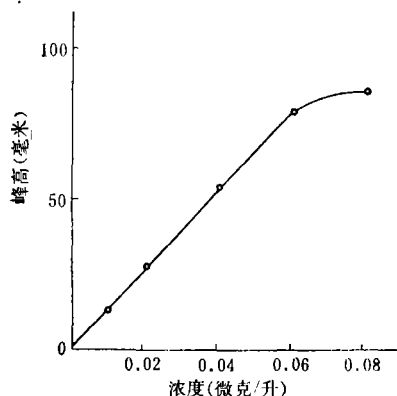


图4 工作曲线(进样10微升)

讨 论

1. 对有机汞转化为汞原子蒸气的机理问题进行了初步探讨,最初我们的联机工作,考虑用火焰将汞原子化,按图5所示联机。先以氮作为载气、氢为燃气、空气为助燃气,结

果灵敏度低,不实用。后来选用氢气作为载气并兼作燃气、空气为助燃气。色谱条件基本上与本文前面所述色谱条件相同。其主要优点是溶剂苯和一些有机干扰物质可以通过燃烧器完全除去,干扰小,选择性好。其缺点,进样量不能超过3微升,否则溶剂苯燃烧不完全而有干扰,再者装置较复杂。

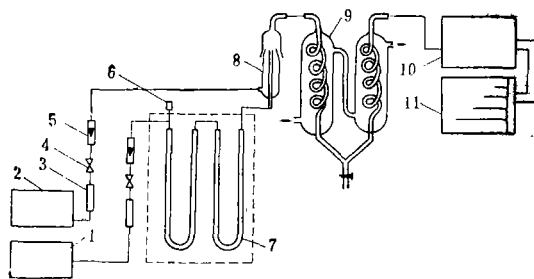
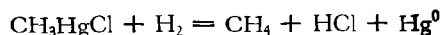


图5 气相色谱仪与测汞仪联机示意图

1. 氢气发生器 2. 空压机 3. 净化器 (内装碘化活性炭吸附剂等) 4. 稳压阀 5. 转子流量计 6. 进样器汽化室 7. 色谱柱 8. 燃烧器 9. 冷凝器 10. 测汞仪 11. 记录仪

汞峰的验证实验,在图5中的吸收池和燃烧器之间或者在汽化室和色谱柱之间串联一个填充金丝(0.5克)的消除柱,分别进行实验,两种串联法汞峰均能被消除。当金丝消除柱吸收汞后,再加热金丝又能检测出释放出来的汞。这就证实了测汞仪检测到的保留时间为37秒的色谱峰为汞峰,并且证明了有机汞在汽化室中就已分解转化为原子态汞蒸气,其反应可能是:



当汽化温度低于210℃时,峰宽随温度增高逐渐变窄,这是因为汽化速度随温度增高而加快的结果;而响应值随温度增加而急剧增加,这是因为加氢还原的反应速度加快和反应趋向完全的结果。实验中发现温度对反应速度影响很大,故汽化室温度要严格控制。

2. 气路系统吸附问题,在制作标准曲线时,往往出现斜率稍有改变,且不通过原点。除仪器的稳定性和空白值影响外,我们发现主要是由于气路系统各种材料有吸附现象,

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(1963).
- [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