

的使用寿命,并使电位仪直流放大器“零漂”对分析结果造成的影响也有所改善。流动液槽或 GL-型结构,对电极可起到保护作用,减少了电极损耗,此点对玻璃电极尤为重要。

为配合 FIA 快速分析的需要,对某些样品处理可采用远红外辐射材料制成的消化器(目前已有商品出售),可加快试样消化速度。如对分析数据的处理实现小型计算机打印记录形式,则能使这一分析技术更为完善。

## 参 考 文 献

- [1] Růžička, J. *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **79**, 79 (1975).  
 [2] Skeggs, L.T., *Am. J. Clin. pathol.*, **13**, 451 (1957).  
 [3] Hansen, E.H. *et al.*, *Analyst*, Vol. 102 (1977).  
 [4] J. Růžička and E. H. Hansen. *Anal., Chim. Acta*, 99 (1978).

## 电感耦合高频等离子焰炬发射光谱法在地面水及工业排放废水监测中的应用

刘 虎 生      冯 斌

为了对水质进行普查,发挥光谱分析能同时测定多种有害金属杂质元素的优点,我们采用 GP6-DL<sub>2</sub> 型高频发生器产生的高频等离子焰炬(简称 ICP) 新光源,对地面水及工业排放废水进行了直接进样光谱定量分析的研究。

### 实 验

#### 一、气动雾化器参数的选择

ICP 光源是当今较为理想的光源,要想得到较好的检出限,还必须具有较为理想的雾化器来配合。

经过 10 个雾化器的比较实验证明,在我们目前采用 GP6-DL<sub>2</sub> 型高频发生器和  $\phi 30$  毫米等离子炬管条件下,较为理想的气动雾化器的参数为,压力: 1.0—2.0 公斤/厘米<sup>2</sup>;载气流量: 0.95—1.1 升/分;溶液提升量: 0.8—1.5 毫升/分;压差: >50 毫米/水柱。

#### 二、等离子气(辅助气)对谱线强度的影响

在同样的工作条件下,在同一块照相

干板上,分别采用 N<sub>4</sub>、N<sub>5</sub> 标准溶液,在开通与关闭等离子气的情况下进行摄谱,测量其元素黑度,算出  $\lg \frac{I_A}{I_\phi}$ 。结果是,在进样的情况下,谱线强度在关闭等离子气比开通等离子气时显然增加了。因此,在以后的实验中,进样时关闭了等离子气,节约了氩气。

#### 三、等离子焰炬“通道”对谱线强度的影响

光谱样品是通过等离子焰炬的“通道中心”而被激发的。因此,焰炬的进样“通道中心”必须对准摄谱仪的入射狭缝。我们对此进行了考查,分别采用 N<sub>3</sub>、N<sub>4</sub> 标准溶液,同摄谱于一块相板上进行比较。

根据实验结果,在以后的实验中,进样前均预先用自来水作样品找好“通道”,并使其中心对准入射狭缝。

#### 四、工作溶液介质及其酸度的选择

ICP 光源所采用的工作溶液介质同化学光谱分析一样,可采用硝酸或盐酸介质。我们做了不同浓度的硝酸和盐酸对 Fe、Mo、

Cr、Pb、Zn 等元素谱线强度的影响。实验结果是,二者均可用作介质,但硝酸比盐酸要稍好些。其酸度  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HCl}$  分别选用 1.0N 和 0.2N 较为合适。

### 五、组份影响的考察

我们所谈及的组份影响,是指电离干扰。这个干扰是雾化干扰效应和去溶装置干扰效应的总和。这个总干扰效应是受等离子体功率、进样载气量和观察高度支配的<sup>[1]</sup>。

本工作是在固定功率(等离子体上 1.5 瓦)和固定观察高度(15 毫米)的条件下进行的。

为了较详细地研究基体的影响,选用水中含有较多的阳离子——Na、Ca、Mg、K 和化学光谱分析中常采用的外加基体 In, 分别用其单个元素及其总量,对一些被测元素的谱线强度的影响进行了考查。实验结果是:单个的 K、Na、Ca 及 K、Na、Ca、Mg、In 的总量  $\leq 400$  毫克/升时,对被测元素谱线强度无明显影响。

值得指出的是,换样中“间洗”与“不间洗”基体干扰情况差别很大,尤其 K 是如此。因此,使我们有理由认为,不间洗对谱线发射强度带来较大影响,可能是基体在加热室和冷凝管壁沉积过多,从而增加了干扰效应;更重要的可能是,高浓度的基体使雾化器间隙和中孔受阻,不仅改变了载气的流量,而且也改变着溶液的提升量。这些变量随之带来的表现是被测元素黑度(S)的下降,而且下降趋势大致相同,所以引入内标是可以控制的。

因此,我们认为,所谓基体影响,在某种意义上讲,可能主要是雾化器的影响,内田也有相同看法<sup>[2]</sup>。

### 六、标准溶液的配制

将杂质元素的金属、氧化物或盐类分别溶解后,各配成 1 毫克/毫升的 1.0N 硝酸溶液。然后,将其杂质溶液依表 1 要求混合,稀释成一套 1.0N 硝酸介质的标准溶液。所有溶液均应保存在塑料瓶中备用。

表 1 标准溶液浓度

浓度 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	标 号					
	$N_6$	$N_5$	$N_4$	$N_3$	$N_2$	$N_1$
As Al B Ba Pb Sr Zn	10	3	1	0.3	0.1	0.03
Cd Co Cr Cu Fe Mn Mo Ni V Ti	1	0.3	0.1	0.03	0.01	0.003
Be	0.1	0.03	0.01	0.003	0.001	0.0003

### 七、标准曲线的绘制

分别用  $N_1$ — $N_6$  标准溶液,按表 2 所列条件,定量喷雾进样,拍摄其光谱。用测微光度计测出各分析线和背景的黑度值,以  $\lg \frac{I_A}{I_0}$ — $\lg C$  绘制标准曲线。

表 2 实验装置和工作条件

名 称	参 数
GP6-DL <sub>2</sub> 型高频发 生器	电源电压: 380V (用可调变压器控制); 灯丝电压: 9.5V; 可变电容调谐指示: 10.5 板流: 0.75A 栅流: 90mA.
感应圈	用内径 $\phi 3\text{mm}$ 的紫铜管绕成双层四匝, 其内径为 34mm, 通自来水进行冷却。
等离子 炬管	冷却管内径 $\phi 28\text{mm}$ ; 等离子管内径 $\phi 18\text{mm}$ ; 进样管内径 $\phi 6\text{mm}$ , 其顶端孔径为 1.5mm.
氩气	等离子气: 14L/min; 辅助气: 0.75L/min(点 燃炬焰后关闭); 进样载气: 1.1L/min.
冷凝器	冷却水温度应低于 10°C.
雾化器	溶液提升量: 0.9ml/min.
取焰部位	感应圈上方 14mm 处。
摄谱仪	ИСП-28 型; 狭缝宽 14 $\mu$ ; 曝光 30sec.
相板	2100—2900 Å N. 30; 2900—4500 Å N. 40.

### 八、工业用水和工业排放废水的加入回收

表 3 工业用水加入回收及测定误差

测定元素	分析线(Å)	加入量 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	测得量 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )			回收率(%)	相对标准偏差 ( $\pm\%$ )
Cd	2288.02 I	0.1	0.110	0.115	0.110	115	4
			0.119	0.119	0.119		
Ba	2335.27 II	1.0	0.90	0.98	0.88	95	6
			0.94	1.00	1.00		
Co	2388.92 II	1.0	0.90	0.92	0.88	92	3
			0.96	0.94	0.94		
B	2497.73 I	1.0	1.10	1.08	1.08	109	1
			1.10	1.10	1.10		
Mn	2576.10 II	0.1	0.090	0.096	0.089	94	4
			0.094	0.100	0.094		
Fe	2599.40 II	0.1	0.092	0.100	0.095	98	6.5
			0.092	0.105	0.105		
Pb	2833.07 I	1.0	1.10	1.12	1.10	112	4.5
			1.12	1.12	1.18		
Cr	2835.63 II	0.1	0.090	0.100	0.096	99	6
			0.102	0.105	0.102		
Be	3130.42 II	0.01	0.0084	0.0088	0.0084	89	5
			0.0084	0.0094	0.0094		
Cu	3273.96 I	0.1	0.096	0.098	0.096	98	2.5
			0.100	0.102	0.098		
V	3276.12 II	0.1	0.108	0.110	0.110	113	4
			0.112	0.118	0.118		
Zn	3345.02 I	1.0	1.00	1.00	1.00	109	9.5
			1.12	1.20	1.20		
Ni	3414.77 II	0.1	0.110	0.110	0.110	112	4
			0.120	0.110	0.112		
Mo	3798.25 I	0.1	0.120	0.110	0.115	116	3
			0.115	0.119	0.115		

分别取某厂工业用水和工业排放废水水样四份, 在其中三份水样中分别加入待测元素的混合溶液, 用浓硝酸调节水样的酸度至 1.0 N, 定量喷雾进样, 拍摄其光谱, 分别做了两次, 将其测得量进行计算, 结果列于表

3 和表 4.

### 九、废水样品用不同方法分析结果的对照

结果列于表 5.

表 4 工业排放废水加入回收及测定误差

测定元素	分析线对 (Å)	本底 (μg/ml)	加入量 (μg/ml)	测得量 (μg/ml)			回收率 (%)	相对标准偏差 (±%)
Cd	2288.02 I		0.1	0.087	0.090	0.084	87	3
				0.087	0.087	0.084		
Ba	Ba 2335.27 II	0.14	1.0	1.05	1.00	0.98	91	5
	Lu2615.42			1.13	1.05	1.08		
Co	Co2388.92 II		0.1	0.098	0.098	0.108	105	5
	Lu2615.42			0.105	0.110	0.108		
Mn	Mn2376.10 II	0.04	0.1	0.15	0.15	0.15	110	3
	Lu2615.42			0.14	0.15	0.15		
Fe	Fe2599.40 II	0.09	0.1	0.18	0.18	0.17	90	5
	Lu2615.42			0.19	0.19	0.19		
Pb	2833.67 I		1.0	1.00	1.04	1.04	107	6
				1.04	1.15	1.15		
Cr	Cr2835.63 II		0.1	0.100	0.108	0.112	110	5
	Lu2615.42			0.115	0.112	0.110		
Al	Al3082.16 I		1.0	0.88	0.82	0.82	84	5
	Y3200.27 II			0.82	0.82	0.90		
Be	Be3130.42 II		0.01	0.0089	0.0084	0.0084	86	4
	Y3216.12 II			0.0084	0.0084	0.0091		
Ti	Ti3236.12 II		0.1	0.088	0.092	0.086	90	3
	Y3200.27 II			0.092	0.090	0.090		
Cu	Cu3273.96 I		0.1	0.080	0.078	0.078	79	2
	Y3216.12 II			0.080	0.080	0.078		
V	V3276.12 II		0.1	0.086	0.095	0.086	89	4
	Y3200.27 II			0.090	0.088	0.090		
Zn	Zn3345.02 I		1.0	0.95	0.90	0.89	91	3
	Y3200.27 II			0.89	0.89	0.94		
Ni	Ni3414.77 II		0.1	0.110	0.110	0.100	105	5
				0.102	0.100	0.107		
Sr	Sr3464.46 II	0.18	1.0	1.00	1.08	0.96	82	5
	Y3200.27 II			0.98	0.98	0.98		
Mo	Mo3798.25 I	0.06	0.1	0.16	0.16	0.17	100	4
	Y3200.27 II			0.16	0.16	0.15		

表 5 工业废水样品结果对照

测定元素	试 样 分析方法	样 品 编 号		
		1#	2#	3#
Al	CA	0.63	<0.5	<0.5
	ICP	0.60	<0.3	<0.3
Fe	CA	<0.2	<0.2	<0.2
	ICP	0.12	0.15	0.09
Mo	CA	0.7	0.71	0.58
	ICP	0.73	0.70	0.61
V	CA	0.11	1.0	0.13
	ICP	0.12	0.98	0.11
Mn	AA	<0.01	50	<0.01
	ICP	<0.01	47	<0.01
Cu	AA	<0.1	<0.1	<0.1
	ICP	<0.01	<0.01	<0.01
Zn	AA	<0.01	<0.01	<0.01
	ICP	<0.1	<0.1	<0.1
Cd	AA	0.02	0.02	0.02
	ICP	0.022	0.018	0.02
Pb	AA	0.08	0.08	0.19
	ICP	0.09	0.078	0.18
Cr	AA	<0.2	<0.2	<0.2
	ICP	<0.01	<0.01	<0.01

CA——化学法; ICP——高频等离子体光谱法; AA——原子吸收光谱法。

## 结 论 与 讨 论

1. 我们对气动雾化器的性能作了一定的研究,注意到,在载气流量一定时,要获得溶液提升量大(1—1.5毫升/分)、雾滴细(<10微米)、雾化效率高(>10%)的雾化器,就要设法改变气动雾化器的几何形状,深入研究其结构。

2. 本法比较简便,可同时测定水中 Be、B、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Mo、Cd、Ba、Pb 十八种痕量

杂质元素,回收率在 79—116% 之间,相对标准偏差  $< \pm 10\%$ 。

3. 本法适用于地面水和排放废水的分析。由于本法检测能力比现有其它方法高些,而又不需要对样品进行化学预处理,所以直接进样(个别元素采用小体积浓缩)便能进行痕量或超痕量的分析。

4. 关于基体影响,本工作是在固定功率、载气流量和观察高度的特定条件下进行的,

(下转第 4 页)

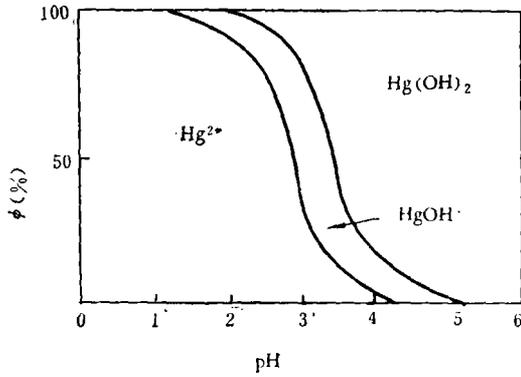


图 4  $Hg^{2+}$  水解产物分布图 ( $25 \pm 0.1^\circ C$ ,  $\mu = 0.06M$ )

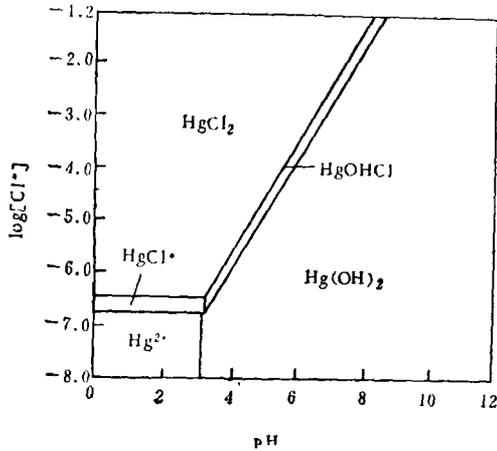


图 5  $Hg^{2+} - OH - Cl$  体系优势图 ( $25 \pm 0.1^\circ C$ ,  $\mu = 0.06M$ )

百分比各为

$Hg(OH)_2$  56.8%     $HgCl_3^-$  1.9%  
 $HgOHCl$  29.8%     $HgCl_2^+$  0.4%  
 $HgCl_2$  10.6%     $Hg^{2+} \sim 0$

### 三、讨 论

本实验求出的水解常数是浓度常数，于

(上接第 64 页)

其它因素(如去溶温度、等离子炬管顶端孔径的大小……)尚待研究。

本文承蒙杨承宗教授和张锐工程师审阅

$25^\circ C$  下不同离子强度进行测定, 离子强度系加入络合能力弱的  $NaClO_4$  调节。天然水离子强度较低, 为了获得离子强度小的常数, 只能用外推法, 本文所求得  $\mu = 0.05M$  时,  $pK_{a1}$  略偏高, 可能是  $\mu$  不够恒定。限于实验条件, 未能在更低的  $\mu$  值下测定。

体系中  $[H^+]$  的测量已考虑到液接电位  $E_j^*$ 。为了降低液接电位, 我们在活塞芯的两端涂凡士林而通液孔周围不涂, 使活塞两端的液体仍能构成电流回路。另外, 用最小二乘法求常数时,  $\bar{n}$  取用在 0.4—1.4 左右, 因为  $\bar{n} < 0.4$  时, 数据波动不适于计算。

本文承复旦大学张华麟老师提过宝贵意见, 谨此致谢。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Hletaneu, S. et al., *Acta Chem. Scand.*, **6**, 747 (1952).
- [ 2 ] Ahlberg, I., *Acta Chem. Scand.*, **16**, 887 (1962).
- [ 3 ] Sjöberg, S., *Acta Chem. Scand.*, **A31**, 705 (1977).
- [ 4 ] Mesmer, R. E. et al., *The Hydrolysis of Cations*, p. 309, Wiley Interscience Publication, New York, 1976.
- [ 5 ] 严志弦, 络合物化学, p. 155, 人民教育出版社, 1960.
- [ 6 ] 彭安等, 萃取法研究  $Hg^{2+}-Cl^-$  络合物, 待发表。
- [ 7 ] Ciavatta, L. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 197 (1968b).
- [ 8 ] Marcus, Y., *Acta Chem. Scand.*, **11**, 599 (1957).
- [ 9 ] Anderegg, G. et al., *Helv. Chem. Acta.*, **41**, 988 (1958).
- [ 10 ] Sillen, L. G. et al., *Acta Chem. Scand.*, **6**, 901 (1952).

修改, 提出宝贵意见, 表示衷心感谢。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Boumans, P. W. J. M. et al., *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.*, **12**, 140 (1975).
- [ 2 ] 内田等, 分光研究, **27**, 110 (1978).