石墨炉原子吸收法测定海水中锌 ——用柠檬酸作基体改进剂

科

杨芃原 倪哲明

(中国科学院环境化学研究所)

海水中痕量金属的分析一般采用共沉淀 或溶剂萃取预富集后用石墨炉原子吸收法测 定,但在操作过程中需要各种超纯试剂和聚 丙烯器皿,而且在分离过程中也难免试样不 被沾污,尤其是对痕量锌的测定.用石墨炉 直接测定海水中锌的方法具有**取样少,减少** 沾污和操作简便等优点,但基体对锌的原子 化有严重的抑制作用。实验证明,用文献[1] 所列条件:在100℃干燥30秒,450℃灰化 25 秒, 2500℃原子化 6 秒, 在波长 213.9 毫微 米处测得锌的回收率仅为20-30%.用基体 改进效应可以消除基体干扰[2,3]。在海水中加 人硝酸铵使氯化钠变成氯化铵和硝酸钠在 400℃以下挥发,从而避免在氯化钠挥发过 程中锌等痕量元素的损失,测定铅时加入钯 以形成难挥发的金属化合物使铅在氯化物挥 发之后原子化^[4]. Guevremont 等^[5,6]提出消除 基体干扰的另一条途径,用有机化合物提高 待测元素的挥发性,使其在大量基体逸出前 完成原子化。加入 EDTA、柠檬酸或抗坏血 酸等有机化合物可直接测定海水中镉。类似 方法也可以应用于其他易挥发元素如锌的测 定. 实验表明, 在加入柠檬酸等有机化合物 后用最大功率升温程序加热石墨炉, 锌的原 子化温度可降至800℃. 海水中氯化镁对锌 有严重的抑制作用,加入柠檬酸即可消除,但 原子化温度须提高至1000℃以上,此时锌的 原子吸收信号虽不能与氯化钠的分子吸收信 号完全分离,但在通气条件下(氩气,56毫 升/分),背景吸收尚在氘灯校正范围之内,

本文研究了海水中的各种盐类对测定锌的影 响,并提出用柠檬酸作为基体改进剂测定海 水中锌的方法.

一、仪器与试剂

Perkin-Elmer 703 型原子吸收分光光度 计; HGA-2200 型石墨炉原子化器,附有用 光学传感器控制的最大功率升温程序;日立 056 型记录仪;岛津锌空心阴极灯; Perkin-Elmer 标准石墨管: 28 毫升 × ϕ 6.5 毫米; Eppendort 微量注样器: 10 和 20 微升.

聚四氟乙烯和聚乙烯容器均用稀硝酸浸 泡过夜,再用去离子水洗净.

锌标准溶液 1000 微克/升; 1N 盐酸溶 液(日本关东化学株式会社). 锌的稀溶液均 由此溶液用去离子水稀释配制.

柠檬酸溶液 25 毫克/毫升溶液(分析 纯,北京化工厂),经阳离子交换树脂交换分 离以除去锌,溶液中锌含量为0.4 微克/升.

其余试剂均为分析纯.

二、操作步骤

锌极易沾污,考虑到提纯各种试剂的困 难,在进行干扰试验时用锌的次灵敏线 307.6 毫微米,测海水时仍用灵敏线 213.9 毫微米。 狭缝用 0.7 毫微米。应用氘灯背景校正器和 最大功率升温程序。进样体积: 取锌溶液 (或含干扰离子的锌溶液)与柠檬酸溶液 1:1 的混合液 20 微升。在 100℃ 干燥 30 秒, 200℃灰化 25 秒,然后在不同温度原子化 6

쑫

2卷6期

秒.海水分析取海水(视锌含量可适当稀释) 与柠檬酸溶液各 10 微升进样,在 1100℃ 原 子化 6 秒.石墨炉中氩气流量为 56 毫升/分.

三、结果与讨论

1. 升温速度对锌原子化的影响

由图1可见,在正常升温条件下,锌的 吸光度随原子化温度的升高而增加,在 1800℃ 以后出现平台。 但如用最大功率升 温,得到的曲线形状不同,在1000℃时吸 光度最大,继续升温则开始下降. Sturgeon 等[7,8]提出,吸收峰的大小和位置决定于石墨 炉中原子生成和损失的速度,当两者达到平 衡时,吸光度出现最大值。氯化锌在350℃ 开始挥发, 气态氯化锌分解生成锌原子^[7,9]。 在原子化过程中升温速度增加,原子生成的 时间缩短,出峰的时间提前,原子化温度降 低,在1000℃吸光度已达最高值,当温度继续 升高时,由于石墨管中气体的迅速膨胀,部份 气态氯化锌在原子化前被带出石墨管^[16,11], 致使吸收峰值下降,另一方面也有仪器造成 的原因,在快速升温的情况下,放大器的 时间常数跟不上易挥发元素的瞬时吸收信 **뮥**Ш,





图 2 柠檬酸、抗坏血酸和 EDTA 铵盐对
 锌原子化的影响
 进样 20µ1, 0.4µg 锌, 波长 307.6nm,最大功率
 升温. O Zn; ▲ Zn + 0.5mg 柠檬酸. △ Zn+
 0.5mg 抗坏血酸. □ Zn + 0.5 mg EDTA 铵盐.

2. 有机化合物对锌原子化的影响

当溶液中有柠檬酸时用最大功率升温, 锌的原子化温度进一步降低,最大吸光度出 现在 800℃,抗坏血酸与 EDTA 铵盐也产生 类似的影响(图 2).有机化合物对锌原子化 影响的机理尚不清楚,可能与有机化合物在 加热过程中产生的还原气氛有关.柠檬酸容 易得到,而且提纯方便,故选用柠檬酸作基体 改进剂.用较低的原子化温度也可以延长石 墨管的使用寿命.

3. 海水基体的干扰

海水中主要盐类和含量列于表1,在进 行干扰试验时均按表1所列盐类含量加入.

表1 海水中主要基体盐类含量

	含量 (g/1)			
NaCl	~30.0			
KCl	0.72			
MgCl ₂	5.08			
CaCl ₂	1.10			
Na ₂ SO ₄	~2.07			





氯化钠对锌稍有抑制作用(图 3),大量 氯化钠在挥发过程中将夹带部份锌.氯化钾 的干扰情况与氯化钠相似. 硫酸钠存在时, 锌在 1300℃ 出现最小吸光度(图 4),在此温 度下硫酸钠所产生的分子吸收最大,这表明 硫酸钠的分解产物夹带锌逸出石墨管.基体









图 5 氯化镁对测定锌的影响

进	样 20 μ	1, 0.4με	g 锌,	波长	307	.6n	п,	最大工	叻
			率チ	温					
۸	Zn 🕇	0.10mg	MgCl	2;		Zn	+	0.10m	g

MgCl₂ + 0.50mg 柠檬酸; △ Zn + 0.10mg MgCl₂ + 0.70mg NaCl + 0.50mg 柠檬酸; ○ Zn0.08ng + 海水 10µl + 0.50mg 柠檬酸,波长 213.9 nm.

中氯化钙,特别是氯化镁的干扰最为严重.从 图 5 可见海水中氯化镁的含量已能完全抑制 锌的吸收信号.不加柠檬酸时,海水中锌的 回收率仅为 10-20%,其主要干扰来自氯化 镁.

当溶液中有柠檬酸和氯化钠共存时,锌 的吸光度几乎不再受原子化温度的影响(图 3,4).在氯化钙溶液中加入柠檬酸,也得到 了同样的结果.柠檬酸对消除氯化镁的干扰 尤为有效,由图5可见,在氯化镁溶液中加入 柠檬酸后,当原子化温度高于1300℃时得到 锌的回收率为90%,如再加入氯化钠,则锌 在1000℃即能原子化完全.海水中加入柠 檬酸后得到类似的锌原子化信号曲线(图5).

为研究氯化镁对锌的干扰机理,从石墨 管两端分别引人氯化镁和氯化锌溶液,使两 者接近但互不接触.用这种方式进样,在原 子化过程中得不到锌的吸收信号,说明引起 干扰的原因是气相反应.氯化镁在分解过程 中释放出的氯,抑制了气态氯化锌的分解,



 10μl 海水+0.50mg 柠檬酸,波长镉线 214.4am, 最大功率升温
 ○ 用氘灯扣除背景;● 不用氘灯.

此干扰现象类似于金属氯化物对铅和镍的干扰"^{12,131}. K. Matsusaki 等¹⁴⁴加入 EDTA 铵 盐以消除氯化铜对铝的干扰,生成的氯化铵 在低温灰化阶段除去,EDTA 金属螯合物在 灼热后生成氧化物. 同理,柠檬酸亦能消除 氯化镁对锌的干扰,生成的氯化氢在原子化 以前逸出管外,柠檬酸镁分解生成氧化镁不 再干扰测定.

4.背景校正

测定海水时,为检查用氘灯校正背景吸 收是否完全,用锌213.9 毫微米吸收线的邻 近线镉214.4 毫微米按以上所列条件测定了 吸光度.图6表示用氘灯和不用氘灯测得的 背景吸收曲线.结果表明海水的背景吸收已 经校正完全.

5. 分析结果

按第二节操作步骤,用标准加人法测定 海水中锌的含量(图 7).分析结果与用阳极 溶出伏安法测得的数据相符(表 2).不同海 水中锌的测定相对标准偏差为3.4%一7.1%。 本方法适用于分析含锌量在 1.0 微克/升以 上的海水样品.

本试验工作承商业部食品检测科学研究 所提供仪器和实验条件,陆宗鹏同志测定了



图 7 海水中锌的侧定

10μl 样品+10 μl柠檬酸溶液, 波长 213.9 nm, 最大功率升温 1100℃
 原子化 O Zn 标准曲线; ● Zn2.1 μg/l, 样品
 不稀释; △ Zn7.0 μg/l, 样品稀释 5倍; △ Zn 24.0 μg/l, 样品稀释 10 倍.

表 2 海水分析结果

样品号	本法测得值 (µg/l)	相对标准偏差 (%)	阳极伏安法 (μg/l)
1	2.4 <u>+</u> 0.1	3.4	4.0
2	6.9±0.3	3.7	6.0
3	10.0±0.3	3.0	10.0
4	19.0 <u>+</u> 0.8	4.5	20.0
5	22.0 ± 1.5	7.1	24.0
6	7.0 <u>+</u> 0.6	6.9	— ,
7	14.0±0.5	3.5	
8	24.0 <u>+</u> 1.5	6.8	

阳极溶出伏安法的数据,特此致谢。

参考文献

- [1] Analytical Methods Llsing the HGA Graphite Furnace, Perkin-Elmer, 1978.
- [2] Eoliger, R. D. et al., At. Absorp. Newsl., 13, 61 (1974).
- [3] Ediger, R. D., At. Absorp. Newsl., 14, 127 (1975).
- [4] 单孝全、倪哲明,环境科学,2,24(1980).
- [5] Guevremont, R., et al., Anal. Chim. Acia, 115.
 163 (1980).
- [6] Guevremont. R., Anal. Chem., 52, 1574 (1980).
- [7] Sturgeon, R. E. et al., Anal. Chem., 48, 1792 (1976).
- [8] Sturgeon, R. E. et al., Anal. Chem., 49, 1199 (1977).
- [9] Kántor, K. et al., Talanta, 26, 357 (1979)
- [10] Gregoere, D. C. et al., Anal. Chem., 59, 1730 (1978).

n

- [11] Chakrabarti, C. L. et al., Anal. Chem., 52, 167 (1980).
 [12] Hageman, L. R. et al., Anal. Chem., 51, 1406
- (1979).
- [13] Czobik, E. J. et al., Anal. Chem., 50, 2 (1978).
- [14] Matsusaki, K. et al., Talanta, 26, 377 (1979).

道路交通噪声与居住区防噪评价

吴硕贤

(清华大学建筑系)

道路交通噪声(简称交通噪声)是城市环 境噪声的主要噪声源,也是城市绝大多数居 住区的主要噪声源.它严重干扰语言听闻和 睡眠休息.其长期作用的结果,对神经、心血 管以及免疫系统都将产生不利影响.欲改善 城市噪声状况,当务之急是研究与控制交通 噪声.

一、交通噪声评价指标

目前国际上评价交通噪声的主要指标 有:累计噪声级 L₁、L₁₀、L₅₀、L₅₀,等效噪声 级 L_{eq},交通噪声 TNI,噪声污染级 L_{ND},白 天夜间噪声级 L_{DN}等.其中 L_{DN} 与 L_{eq} 作用 相当,一般 24 小时的 L_{eq} 值与 L_{DN} 值平均差 3 分贝(标准偏差为 1.4 分贝).

实际上,采用复杂的噪声指标不仅难以 测量、求算,而且并不能更精确地反映出与居 民主观烦扰反应的相关性.瑞士研究了 L₁₀、 L₅₀、L_{eq} 与人对噪声的感觉的关系,得到的相 关系数分别是: 0.88、0.82 与 0.96. F. J. Langdon 报道了对伦敦 53 个地点 2933 位居 民进行交通噪声主观烦扰反应的研究结果, 指出居民对噪声的不满可以通过 L₁₀、L_{eq} 或 重车百分率的对数值来精确预报.可见,采 用 L₁₀、L₁ 或 L_{eg} 作为评价指标就可以了.

笔者对北京市一些道路的噪声测量结果 进行了分析(图 1),可看出, $L_{10} \subseteq L_{eq}$ 一般相 差 3-4 分贝 (按 $L_{eq} = L_{50} + \frac{(L_{10} - L_{90})^2}{60}$ 计



图1 Lio 与 Leq 值比较

算).因此,在某种意义上,用L₁₀与L_{eq}作为 评价指标是等价的,但是国外城市道路车流 量较大,噪声起伏幅度小,因此用L₅₀或L_{eq} 可较好表征车流噪声.我国车流量则小得多, 加之车种复杂,因此L₁₀-L₉₀值较大.一般 起伏大的噪声对人干扰大.L₉₀变化幅度小, L₁₀即能反映噪声起伏的幅度,且L₁₀比L_{eq}更 便于测量、计算,以L₁₀作指标较合适.据笔 者研究,在已知各车种车流量后,便可方便地 预报L₁₀.用L₁₀作指标,还便于进行声音的 传播、衰减等计算.因此,用L₁₀指标更适合 我国情况.若作粗略估计的话,可认为L₁₀比 L_{eq}高5分贝(指交通繁忙时刻).

二、交通噪声的统计分布特性

交通噪声的统计分布特性与车 流条件、

本文承张昌龄、车世光教授指导,秦佑国、韩金晨、崔东 元、肖默等同志协助进行声学测试,谨此致谢.