

本试验在沈石年同志指导下进行。

参 考 文 献

[1] Shendrikar, A. D. and West, P. W.: *Anal.*

Chim. Acta, **61**, 43 (1972).

[2] *Environmental Pollutants Selected Analytical Methods* (SCOPE 6) 123—127. Butterworths, London. (1975).

氢化物-无色散原子荧光法测定煤灰水中硒

徐 宝 玲 吴 歌 新*

(中国科学院上海冶金研究所)

在环境保护工作中,硒的监测十分重要。本文介绍无色散原子荧光法测定煤灰水中的硒,采用电加热代替氢-氢火焰。与氢化物-原子吸收法相比,该法装置简单,灵敏度高,操作简便,硒的检测极限为 8×10^{-10} 克。文中还介绍了其它水中硒的测定数据。

实 验 部 分

一、实验装置

装置示意图见图 1, 详见文献[1]。

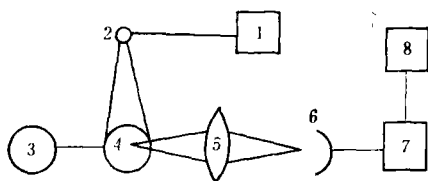


图 1 实验装置示意图

1. 微波发生器 宝应无线电厂。
2. 硒无电极放电灯 (西安冶金地质研究所供给)。
3. 氢化物发生器 用 $\phi 28 \times 100$ mm 玻璃管制成, 参阅文献[2]。
4. 原子化器 $\phi 7.5 \times 60$ mm 石英管, 外层用镍络丝绕制, 并用石棉绳包裹
5. 透镜 f40mm
6. R166 日盲光电倍增管
7. 同步检波相敏放大器

8. 记录仪

二、试剂

1. 硒标准溶液配制 称取 0.100 克硒置于石英小烧杯中, 加入 10 毫升硝酸(1:1), 在水浴上加热, 直至硒全部溶解, 取下冷却, 用蒸馏水稀释到所需体积, 配制成 1 毫克/毫升的原始溶液, 保存于聚四氟乙烯瓶中备用。

2. 硼氢化钾溶液 0.7% (M/V) 加 1% 氢氧化钠。

3. 盐酸、硝酸、硫酸 超纯试剂。

4. 过氯酸 分析纯。

5. 蒸馏水 二次离子交换。

三、实验条件

微波功率 输入 30W; 反射功率 10W。

调制频率 380 周 反应体积 5 毫升

氮气流量 0.9—1.0 升/分

硼氢化钾加液速度 1.5 毫升/秒, 6 秒钟后加液自动停止。

四、分析步骤

1. 校正曲线绘制 在一系列 50 毫升容量瓶中, 分别加入硒标准液 0.2—2.0 微克, 用 10% 盐酸稀释到刻度, 测定时分别吸取上述溶液 5 毫升于氢化物发生器中, 盖上磨口塞, 通入氮气, 20 秒钟后打开电磁阀, 加入硼氢化钾溶液, 这时反应立即产生, 所得荧光信号

* 温州天平仪器一厂。

由日盲光电倍增管接受,再经放大器放大后,由记录仪记录。反应器中废液由抽水泵排出后,用少量盐酸清洗数次,即可进行下次实验,所得校正曲线如图 2 所示。

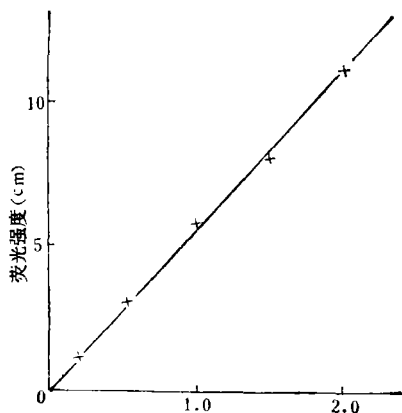


图 2 校正曲线 (含硒量单位: 10^{-1} 微克)

2. 试样处理 吸取煤灰水 1—2 毫升于反应器中,加入 1 毫升盐酸 (1:1) 及 2—3 毫升蒸馏水,按上述操作步骤进行测定。若试样中有有机硒化物,可进行消化^[3]: 吸取 10 毫升溶液于石英小烧杯中,加入 2 毫升硝酸与

过氯酸混合酸 (5:1),在水浴上加热,直至试样减少到一半以下,取下冷却,加入 1 毫升硝酸硫酸混合酸 (1:1),继续加热直至冒白烟为止,冷却后,加入 5 毫升盐酸 (1:2),煮沸 5 分钟,用蒸馏水稀释到 10 毫升。测定时可吸取 1—2 毫升溶液于反应器中,按上述操作法进行。校正曲线也按同样处理,同时需进行空白校正。

五、实验结果

1. 原子化器温度 石英炉温度在 880—980℃ 时荧光信号基本不变,低于此温度,则石英炉口无氢焰同时也无荧光信号。

2. 硼氢化钾浓度 当硼氢化钾浓度从 0.1% 增加到 0.7% 时,荧光信号有明显增长,如浓度继续提高,则不再有明显变化,因此实验均用 0.7%。

3. 反应器中试液体积 试液体积过小会影响分析结果的重现性,如超过 10 毫升又会降低测定灵敏度,实验采用 5 毫升体积。

4. 消化剂的选择 吸取一定量硒溶液,用焦硫酸钾消化,并加入碘化钾及氯化亚锡还原,测得结果都表明硒有损失。改用过氯酸

表 1 用直接法和硝化法样品的测定结果

试样名称	直 接 法				消 化 法			
	直 接 法				消 化 法			
	取 样 (ml)	加入量 (μg)	测得总量 (μg)	实际含量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	取 样 (ml)	加入量 (μg)	测得总量 (μg)	实际含量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)
煤 灰 水	1.0		0.078	0.078	1.0		0.075	0.075
	1.0		0.076	0.076	1.0		0.076	0.076
	1.0		0.080	0.080				
	2.0		0.150	0.075	0.5	0.05	0.088	0.076
	2.0		0.150	0.076	0.5	0.05	0.086	0.072
	1.0	0.04	0.118	0.078				
	1.0	0.04	0.114	0.074				
水样 A	1.0			<0.01	1.0			<0.01
	2.0			<0.01	1.0			<0.01
水样 B	1.0			<0.01	1.0		0.032	0.032
	1.0			<0.01	1.0		0.036	0.036
	1.0	0.05			1.0	0.05	0.084	0.034
	2.0	0.05			1.0	0.05	0.084	0.034

和硝酸混合酸,用硫酸冒烟,则硒的回收率可达 98% 以上。

5. 分析结果 取某电厂煤灰水及某地区自来水进行分析。用直接测定和消化处理二种方法,结果列于表 1。表 1 数据证明煤灰水不含有有机硒化物,因此二种方法所得结果一致。而试样 B 如用直接法测定,得出的结果偏低,证明有有机硒存在,因此必须经消化处

理。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院上海冶金研究所,分析化学,5,101 (1977).
- [2] 郭小伟、杨密云分析化学 8 (5) 466 (1980).
- [3] Analytical Methods Committee, Analyst, 104, 778 (1979).

汞 污 染 土 壤 的 鉴 别

杨 国 治 戎 捷

(中国科学院南京土壤研究所)

本文利用土壤中二氧化钛作为内参比元素,计算汞等金属元素的富集系数,从而确定汞污染的范围和程度。

一、供试样品和分析方法

供试土样系发育在近代沉积物上的石灰性轻度盐化潮土,耕层土壤有机质含量为 1.2—2.3%, pH 值 8.0—8.8, 种植作物以水稻小麦为主。

采样地区位于某河流下游,滨海平地,该地设一化工厂,其氯碱车间用汞作电极。以前有部分汞随废水排入河道,当地的营城和茶淀等生产大队曾引用过含汞的河水灌溉农田,导致土壤汞污染。以没有引灌含汞河水的杨家泊大队的土壤为对照。供试样品中汞用 $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--V}_2\text{O}_5$ 消化、冷蒸气原子吸收法测定。Ti、Li、Cr 用 $\text{HF--H}_2\text{SO}_4$ 溶解, Ti 用变色酸比色法测定, Li、Cr 用火焰原子吸收法测定。

二、结果与讨论

1. 土壤中汞的含量和分布: 在营城、茶淀两个大队各采土壤剖面五个,其含汞量列

入表 5 和表 6。可见土壤含汞量随着剖面深度的增加而显著下降,至 40—60 厘米土层时,含汞量都在 30ppb 左右,这个数字与作为对照的杨家泊大队耕层土壤含汞量基本一致。为了进一步阐明土壤中汞的分布特征,我们对两个生产队的土壤含汞量分别进行了一元多方分类数据的方差分析 (F 检验),营城大队的分析结果示于表 1。

表 1 营城大队土壤含汞量的 F 检验

变异来源	差方和	自由度	变 差	F 值
总变异	1.568	19		
剖面间	0.239	4	0.060	2.07
剖面内	0.986	3	0.329	11.34
误 差	0.343	12	0.029	

根据方差分析算得剖面间的 F 值 2.07 小于 F 值表中与自由度 $V_1 = 4$ 、 $V_2 = 12$ 、机率 $P = 0.05$ 相对应的显著临界值 3.26,所以五个剖面间平均含汞量没有显著差别。算得剖面内 F 值 11.34 大于 F 值表中与自由度 $V_1 = 3$ 、 $V_2 = 12$ 、机率 $P = 0.01$ 相对应的非常显著临界值 5.95,表明剖面内平均含汞量差别极显著。为进一步查明剖面内各层土