

当全组数据均变为 0.0734 时 (0.0734×12),

$$\text{公式(1)} \quad \bar{X}_1 = 0.0734$$

$$\text{公式(2)} \quad \bar{X}_2 = 0.0734$$

另: 公式(2)所得均值,在与数据中的离散度指标“标准差 S ”的等级相关的检验中,是有显著意义的。

冷原子荧光光度法测定痕量汞

郎惠云 刘玉波 程忠洲

(西北大学化学系)

根据文献[1—4]报道,本文在前人^[5-6]工作的基础上,设计了银丝富集器,用 Ar 作载气,改进了还原反应瓶,使灵敏度大为提高,重现性好,检出限为 4×10^{-12} 克,变动系数为 3.0%。

实 验 部 分

一、仪器及试剂

仪器 YY-G 型冷原子荧光测汞仪,富集器(自制,见图 1),加热器(同前)。

试剂 1. 标准汞溶液,配制成含 Hg^{2+} 5×10^{-8} 克/毫升为使用液。2. 5% HNO_3 。3. 10% SnCl_2 。

二、操作步骤

按图 1 连接仪器,在 3 中加入 1 毫升 SnCl_2 和 1—4 毫升 HNO_3 (由样品含汞量而

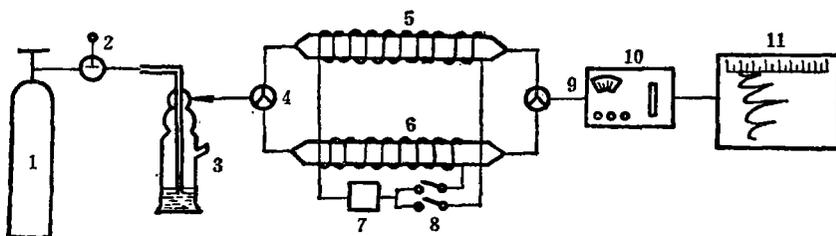


图 1 银丝富集法装置图

1—钢瓶 2—压力表 3—还原瓶(改良型) 4、9—三通活塞 5、6—银丝富集器 7—调压变压器(0—220V) 8—双掷开关 10—测汞仪 11—记录仪

定),反应体积为 5 毫升,通载气使 11 指针为零关气路。从 3 侧咀加样后封闭,开 4 与 9,使气路与 5 或 6 接通(交替使用),汞富集在富集器上,形成银汞齐。启开开关 8 在 70V 电压下加热 30 秒(管内温度约 600°C),使汞齐分解,再通载气将汞蒸气携至测汞仪的荧光池中,记录读数。

三、标准曲线的制作

1. 用 Ar 作载气 在 3 中加入 HNO_3 和 SnCl_2 溶液,分别取汞标准液 5、10、20、25、30 微升,含汞量分别为 0.25、0.5、1.0、1.25、1.5ng/5ml,振荡 40 秒,以 Ar 为载气,记录数据作图(见图 2)。

2. 用银丝富集器 分别取汞标准液 20、40、60、80、100 微升,含汞量分别为 1、2、3、4、5ng/5ml,以 N_2 为载气,记录数据作图(见

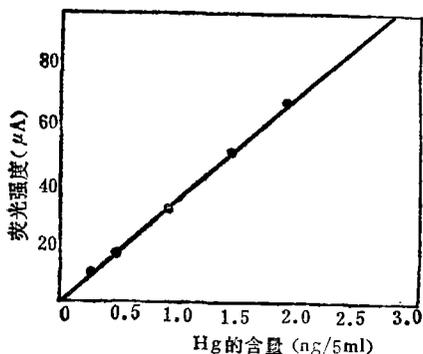


图2 不富集时标准曲线 (Ar 为载气)

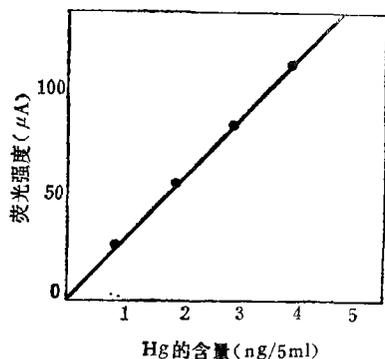


图3 用富集器时标准曲线 (N₂ 为载气)

图3)。

结 果 及 讨 论

一、银丝富集器的实验装置及最佳实验条件

1. 银丝富集器 (图1中5、6) 由两根长180毫米内径9毫米的石英管并连而成, 两端以4、9连接。实验表明, 银丝用量在0.2—1.2克范围内均可得最佳富集效果 (本文选用0.5克)。

2. 加热器 由图1中7、8及石英管外绕电阻丝(800V)组成。经试验, 银汞齐分解最佳电压为70—80V, 加热时间为30秒。

3. 还原瓶 因从侧孔进样, 避免空气进入光路, 大大克服了激发态原子与无关质点(O₂、CO₂等)碰撞时发生荧光猝灭现象。

二、不同载气对荧光强度的影响

实验表明, 以 Ar 作载气对荧光强度影响

最小, 测定灵敏度为普通 N₂ 的9倍多 (见图4)。

三、回收率及重现性试验

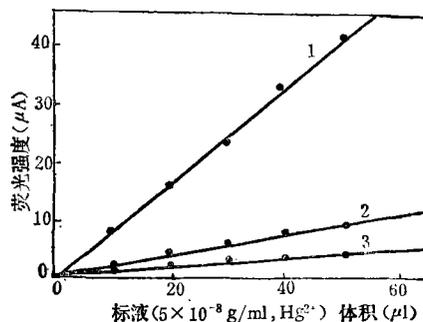


图4 荧光强度与载气的关系
1—Ar 2—高纯 N₂ 3—普通 N₂

在含 Hg²⁺ 为 0.81ppb 的水样中加汞做回收试验, 回收率在 96—104% 之间。

取等量汞溶液作 10 次试验, 标准偏差为 0.031, 变动系数为 3.0%。

四、样品的测定

1. 样品处理

将富集器接在大气采样器入口处, 以 1 升/分的速度采样, 其他手续同前。蔬菜等样品按常规处理。

表1 蔬菜中汞的分析结果
(不用富集器 Ar 为载气)

样 品	F732 测汞仪 测定结果 (mg/kg)*	本方法测定结果 (mg/kg)	两方法相差 (mg/kg)
1# 芹菜	0.00906	0.00937	0.0003
2# 芹菜	0.01740	0.01618	-0.0013
萝卜	0.00709	0.00671	-0.0014
白 菜	0.00949	0.01040	0.0009
花 白	0.01912	0.01984	0.0007

* 此数据为西安市环保局提供。

表2 水样中汞的分析结果 (富集法, N₂ 为载气)

水 样	加入汞量 (mg/l)	测得总汞量 (mg/l)	水样中含汞量 (mg/l)
兴庆湖 1#	0	0.00064	0.00064
	0.002	0.00261	0.00061
兴庆湖 2#	0	0.00087	0.00087
	0.004	0.00483	0.00083
兴庆湖 3#	0	0.00021	0.00021
	0.005	0.00520	0.00020

2. 样品分析结果

按拟定分析程序进行,其结果见表 1、2、

3.

表 3 空气中汞的分析结果

样 品	银丝富集法 (mg/m ³)		KMnO ₄ 吸收法 (mg/m ³)	
	极谱室气样	0.072 0.069	0.071 0.070	0.064 0.059
光学室气样	0.029 0.031	0.030 0.032	0.010 0.013	0.012 0.011

参 考 文 献

- [1] Muscat, V. I., et al., *Anal. Chim. Acta*, **57**, 23 (1971).
 [2] Thompson, K. C. et al., *Analyst*, **96**, 771, (1971).
 [3] Carolli, P., et al *Analyst*, **101**, 1201 (1976).
 [4] Bratzel, M. P. et al., *Anal. Chim. Acta*, **48**, 193, (1969).
 [5] 杜文虎等,分析化学, 2, 941, (1976).
 [6] 杜文虎,分析化学, 4, 250, (1977).

冷消化法测定尿铅的探讨

徐州地区卫生防疫站

尿铅测定,长期沿用湿式热消化法,此法操作繁、费时、刺激性强。为此我们在酸性介质中,利用 KMnO₄ 的氧化作用,破坏尿中的有机质,使铅呈离子状态,而后在弱碱性溶液中与双硫腙作用生成能溶于氯仿的红色络合物,比色定量。

一、试剂

1. 铅标准储备液 称 1.5984 克硝酸铅 (105°C, 2 小时)于盛有 10 毫升 HNO₃(A. R.) 及少量无铅水(以下均称水)的 1000 毫升量瓶中溶解,再加水至刻度摇匀。此液 1.00 毫升中含 1.00 毫克铅。

2. 铅标准应用液 将铅储备液用 1:99 HNO₃ 稀释 100 倍。此液 1.00 毫升含铅 0.010 毫克。

3. 20% 盐酸羟胺 (A. R.) 按有关资料除铅。

4. 双硫腙氯仿储备液 按常规配制、保存。

5. 双硫腙氯仿应用液 取储备液适量,用纯氯仿 (A. R.) 稀释至透光率 60% (500 毫

微米波长, 1 厘米比色杯)。

6. 0.04% 酚红

7. 5% KMnO₄ (G. R.)

8. 缓冲溶液 取枸橼酸铵 400 克加水 400 毫升,用氨水 (A. R.) 调 pH8.5—9.0 加氯化铵 48 克,氨水 104 毫升, Na₂SO₃ 12 克溶解后用稀双硫腙氯仿液反复提取至氯仿层绿色不变,弃去氯仿层,加 KCN (A. R.) 20 克,摇匀溶解,用纯氯仿洗除多余的双硫腙至氯仿层无色,弃氯仿层,置于冰箱中过夜,再次弃尽氯仿层,加水至 1 升,置冰箱中备用。

二、分析步骤

取铅标准应用液 0.00、0.05、0.10、0.30、0.50、0.70、0.90 毫升,加水至 25 毫升,以下同尿样分析。

取尿样 25.0 毫升于三角瓶中,加 2 毫升 H₂SO₄ (G. R.), 25 毫升 KMnO₄ 混匀 (37°C、24 小时) 滴加盐酸羟胺至 KMnO₄ 色泽完全褪尽,再多加 3—4 滴,静置 10 分钟,加酚红 2 滴,以氨水调至红色。凉至室温,转入分液漏斗中,用 20 毫升水洗三角瓶两次,加缓冲溶