

沙浴蒸干,经 500℃ 高温炉灰化,用 1:2 硝酸提取钍。配成 1:2 硝酸体系装柱,以下操作同工作曲线、分析结果见表 3。

表 3 样品分析结果

名 称	取样灰重 (g)	钍含量 ($\mu\text{g/g}$)	回收率%
大 豆	1.0	0.26	94.0
玉 米	1.0	0.12	114.0
白 菜	1.0	0.25	98.0
萝 卜	1.0	0.40	96.0
雪里红	1.0	0.50	108.0
鱼 肉	1.0	0.26	99.0
梨	1.0	0.20	91.5
茶 叶	1.0	1.40	90.3
盐	100.0	0.30	91.0

结果讨论

1. 本法对基准物 HGHR-781 的测定值为 1.09 微克/5 毫升,给定的理论值 1.19 微克/5 毫升,单次测量标准偏差为 6.3%。方法变异系数为 6%。对吉林省主要环境样品的测定回收率在 90.3—114% 之间。

2. 硅胶粒度在 80—100 目效果理想,粒度大回收率偏低,粒度小影响流速。制备色层粉要注意不能有结块。装柱时注意柱内不能有气泡。交换柱可连续使用 30 次以上。

3. 影响本法的干扰离子少,相对于钍含量 2500 倍的 Zr^{+4} 、 Ce^{+2} 、 Y^{+3} 、 La^{+2} ; 5000 倍的 UO_2^{+2} 、 Ba^{+2} ; 10,000 倍的 Ca^{+2} 、 Fe^{+3} 、 SO_4^{-2} 、 PO_4^{-3} 和混合干扰离子均不干扰钍的测定。加尿素可消除 NO_2 对偶氮胂 III 比色的影响,25 毫升比色体积中加 10% 尿素 1 毫升即可。本法适用于对环境样品中钍含量的调查。

参 考 文 献

- [1] 吉林医科大学 放射医学 下册,83 页,1976 年。
- [2] 《环境放射性监测方法》编写组,环境放射性监测方法,269 页,1977 年。
- [3] 分析技术词典(色谱分析),科学出版社,52 页,1977 年。
- [4] 卫生部 食品卫生检验方法(放射性物质部分),1—3 页,1978 年。

环境中痕量铍的测定

铍-铍试剂 III 有机络合物吸附波法

陈 桂 贻 何 春 兰

(湖南省劳动卫生研究所)

微量铍的有机络合物吸附波文献^[1]已有报道。该法灵敏度虽高,但需将被测样品进行富集。本实验是在上述底液中引入适量的四乙基碘化铵,从而提高了测定的灵敏度。我们采用 $\text{L}_9(3^4)$ 正交设计^[2],选取 $0.5\text{N NH}_4\text{Cl}$ — $1.5\text{N NH}_4\text{OH}$ — 2% EDTA— 0.002% $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_3\cdot\text{S}_2$ — 0.075% $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 作测定底液,探讨了以

浸渍滤纸、乙酰丙酮富集大气、水样品中铍的条件及处理方案,拟定了环境样品中痕量铍的测定方法。

该法灵敏度高。含铍 0.0002—1.00 微克/毫升有良好的线性关系,对样品的测定和回收率令人满意。分析美国辛辛那提质量控制标准合成水样,相对误差平均为 2%。该法

操作简便快速,适于环境中痕量铍的测定。

实验部分

一、仪器与试剂

1. JP-1A 型示波极谱仪。
2. 底液 取下述溶液 (1) 2 份与溶液 (2) 1 份混合。

(1) 支持电解质 称取氯化铵 40.1 克、EDTA 30.0 克、四乙基碘化铵 1.13 克,用 150 毫升浓氨水溶解后移入 1000 毫升容量瓶中,以水稀释至刻度。

(2) 铍试剂 III 0.006% 水溶液。(贮于冰箱)

3. 铍标准液 称取 0.2775 克分析纯氧化铍于 100 毫升烧杯中,加 1:1 H_2SO_4 5.0 毫升,加热溶解至清亮,移入 100 毫升容量瓶中,用 1N 盐酸稀释至刻度。此液每毫升含有 1.00 毫克铍,用时用 0.1N 盐酸稀释至所需浓度。

4. 浸渍滤纸及飘尘采样器请参见《大气监测检验》第 89 页。

二、实验条件的探讨

1. 底液选择

既然在 1N NH_4Cl -1.6N NH_4OH -8% EDTA-0.004% 铍试剂 III 底液中出现的铍波是一种吸附波^[1],那么加入一些表面活性物能否增加络合物在汞阴极上的吸附和改善其电极反应的可逆性?实验证明引入适量的四乙基碘化铵,不仅能提高测铍的灵敏度,而且能使铍峰变得更加尖锐、对称(见图 1),有利于低含量铍的测定。

四乙基碘化铵的用量,图 2 已经描述了。在 20 毫升体积中引入 1% 四乙基碘化铵 1.5 毫升能获得最大峰电流。

为了选取较合适的试剂用量,我们把汞柱高度、温度固定,铍为 0.5 微克/20 毫升,四乙基碘化铵为 0.075%,而以氢氧化铵、氯化铵、EDTA 和铍试剂 III 为变化因子,按 $L_9(3^4)$ 正交表安排实验。图 3 为该实验结果。从图

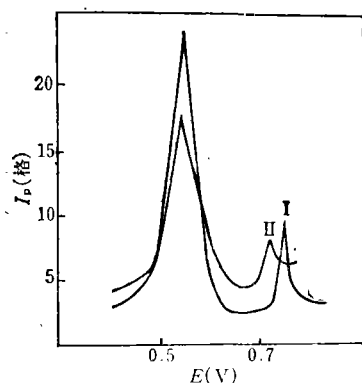


图 1 四乙基碘化铵对波形的影响

I——加 0.075% $(C_2H_5)_4NI$; II——未加 $(C_2H_5)_4NI$

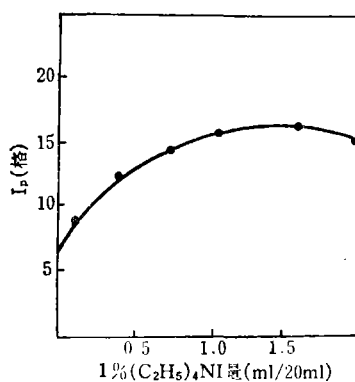


图 2 四乙基碘化铵浓度与峰高的关系

3 中得知:选取 0.5N NH_4Cl -1.5N NH_4OH -2% EDTA-0.002% 铍试剂 III 作为测定底液较好。

2. 样品的富集与处理

(1) 大气样品

大气铍的采集国外是以玻璃纤维为滤料,用低流量采样器采样。而我国出产的滤纸本底值太高。因此,现阶段多采用聚乙烯滤膜^[3]。这种滤膜虽然易于处理,但只用于铍的采集。经多次实验,我们选用富集砷^[4]的浸渍滤纸。浸渍滤纸上的氧化吡啶使铍峰电流大大降低以至消失,因而必须将其分离和破坏。用 $HNO_3:H_2SO_4:HClO_4$ 为 2.0:1.5:1.5 的混合酸 8.0 毫升将滤纸消化至干能获得满意结果。

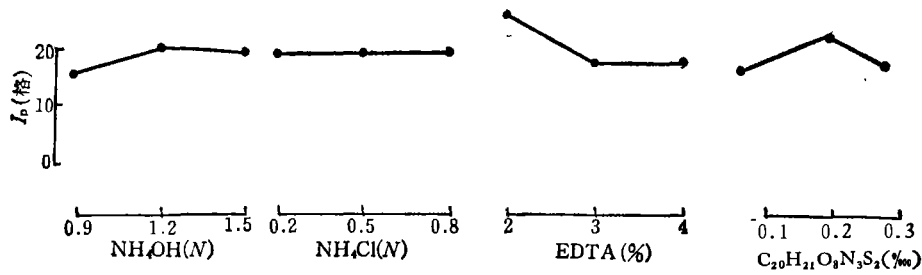


图 3 试剂水平对铍峰电流的影响

表 1 不同 pH 值对铍萃取率的影响

pH 值 铍的萃取率 标准铍量 (μg)		不 同 pH 值						
		4 5		6 7 8 9 10				
		过剩的 EDTA 析出和萃取不完全						
1				98.5	99.0	95.0	105.0	100.0
3				98.0	98.0	100.0	98.0	100.0
5				97.9	96.0	94.0	98.0	97.0
7				95.0	97.0	96.0	96.0	96.0

表 2 不同浓度铍的萃取回收率 (pH = 9)

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
加入铍 (μg)	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.7	0.7	0.7	1.0
回收率(%)	94	108	98	101	93	97	92	97	102	98.6	95.7	100	100

取 $\frac{1}{4}$ 张浸渍滤纸,按上述方法处理,八次测定结果为: 0、0、0.004、0、0、0、0、0 微克。试剂空白几乎为零。

(2) 水样

该法灵敏度比桑色素萤光法^[3]高 10 倍,因此对于浓度高于 0.0002 毫克/升的水样可以直接分析。如测定更低浓度的水样,必须先对样品中微量铍进行富集。本实验采用蒸

发浓缩和萃取两种方法。

取不同量的铍标准液于 500 毫升分液漏斗中,按水样分析步骤操作,得出不同 pH 值对铍萃取率影响(见表 1)。而在最佳 pH 条件下的不同浓度铍的萃取回收率见表 2。

由表可知: pH 值在 6—10 之间萃取率达 97% 以上;铍量为 0.1—1.0 微克时平均回收率大于 98%。

3. 干扰元素

表 3 连续测定某所实验室合成水样的结果

结果 (μg/250ml) × 10 ³	日期																		
试验次数	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19		
第 一 次	10.4	10.1	10.5	9.9	10.5	10.1	10.1	10.1	10.3	10.0	10.4	10.0	10.4	10.2	10.0	10.3	10.4		
第 二 次	10.3	10.0	10.4	10.1	10.4	10.0	10.2	10.2	10.5	10.5	10.1	10.1	10.5	10.0	10.1	10.4	9.9		

表 4 某厂大气样品回收率

样 品 编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
加入铍量(微克×10 ²)	1	1	1	3	3	3	5	5	5	7	7	10
回收率(%)	113	102	101	97	97	100	96	96	106	92	93	96

本法的干扰元素少。Fe³⁺、Sb³⁺、As³⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、ClO₄⁻等43种阴阳离子均不干扰。Bi³⁺小于500微克亦不影响测定。碲有干扰，但一般样品中少见。聚乙烯氧化吡啶及乙酰丙酮严重干扰测定，必须彻底分解。

4. 样品测定的重现性与可靠性
见表3、4、5。

上述结果令人满意，变异系数1.69%，回收率平均为99%，平均相对误差为2%。

表 5 分析标准水样结果

水样来源	真 值 (mg/l)	测定值 (mg/l)
美国辛辛那提质控	0.261	0.270
标准合成水样	0.183	0.185
某所实验室合成水样	0.0100	0.0102

三、样品分析

1. 样品的处理

(1) 大气样品 取 $\frac{1}{4}$ 张浸渍纸样品于250毫升三角烧瓶中，加入8.0毫升混合酸低温消化至清亮，继续加热至干。冷却后，用3.0毫升0.1N盐酸溶解残渣，1:3的氨水调pH值近中性，补加蒸馏水至10毫升。

(2) 水样 取水样250毫升于分液漏斗中，加入5.0毫升15:85乙酰丙酮-丙酮混合液及5.0毫升10%乙二胺四乙酸二钠溶液，用1:3氨水调pH为8—9，静置1—2分钟，加入10.0毫升四氯化碳，振摇2分钟，静置分层，收集四氯化碳液于50毫升烧杯中，再用5.0毫升四氯化碳提取一次，收集提取液于同一烧杯中。加入2.0毫升6N盐酸，在电热板上(160℃以下)蒸发至干。将乙酰丙酮完全挥发，取下冷却，以1.0毫升1N盐酸、8.5毫升热蒸馏水溶解残渣。加1:3氨水7滴，混匀。

2. 样品的测定

分别取0.004、0.01、0.04、0.1、0.2、1.0微克铍标准液于50毫升烧杯中，加水至10.0毫升。于标准溶液及上述处理好的样品中加10.0毫升底液，室温放置30分钟后，于原点电位-0.47伏处导数扫描测定铍峰电流。根据测定数据绘制标准曲线求其样品含量。

参 考 文 献

[1] 谭政之, 湖南地质实验, 1, 1(1981).
[2] 马希文, 正交设计的数学理论, 人民教育出版社, 174页, 1981年.
[3] 大气监测检验方法科研协作组编, 大气监测检验方法, 人民卫生出版社, 158页, 1979年.
[4] 曹守仁等, 环境科学, 2, 18(1979).

更 正

1. 本刊1983年4卷2期20页左倒数第三行应为“ $\bar{x}$ 为各样点表土、底土间差的平均值， s 为各样点表土、底土间差的标准差”。
2. 同期75页右倒数第4行环境保护创刊时间应为1973年。