

表 1 方法的灵敏度和精密度

水溶液浓度 (ppm)	测定次数	进样体积* (μl)	灵敏度 (ppm)	平均峰面积 (mm ²)	标准偏差 (mm ²)	变异系数 %
22	11	5	0.18	218	10.2	4.7

* 直接进样法的灵敏度与进样体积有关, 进样体积越大, 检测灵敏度越高。

三、污水的测定

待测污水若呈中性或偏碱性, 为避免敌敌畏水解*, 滴加少许盐酸。若污水已呈酸性则不必加酸

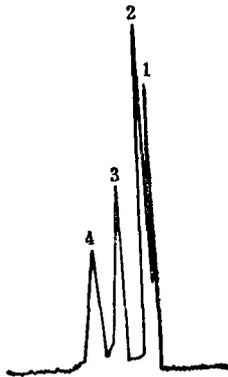


图 3 污水样品色谱图进样 5 μl

1—水, 2—18"(未知) 3—57"(未知) 4—1'38"敌敌畏

化。取小体积污水经玻璃毛过滤除去悬浮物及沉淀物后直接进样分析。图 3 为某生产敌敌畏农药厂的污水色谱图。

四、色谱柱寿命及性能考查

反复注射蒸馏水, 自来水及污水样品, 经过 300 次以上的水样测定, 未见色谱柱性能降低, 说明色谱柱的寿命及性能是好的。

参 考 文 献

- [1] Askew, J. et al., *Analyst*, **94**, 275—283(1969).
- [2] Ripley, B.D. et al., *J. Assoc. off. Anal. Chem.*, **57**, 1233 (1974).
- [3] 环境污染分析方法科研协作组, 环境科学丛刊, 5-6 期, 135, (1980).
- [4] Lebel, G. L. et al., *J. Assoc. off. Anal. Chem.*, **62**, 241 (1979).
- [5] Brody, S. S. and J. E. Chaney, *J. Gas. Chromatogr.*, **4**, 42 (1966).
- [6] Bowman, M. C. et al., *Anal. Chem.*, **40**, 1448 (1968).
- [7] 中国科学院化学研究所色谱组, 气相色谱手册, 112 页, 科学出版社, 1977.

* 本实验室在 25℃, pH = 3.04 条件下, 测定敌敌畏的水解半衰期 $t_{1/2} = 533$ 小时, 故水样经酸化后, 可以贮存一定时间, 并不影响测定结果。本实验室的实验也证明了这点。

SO₂ 的间接测定方法——冷原子荧光光度法

郎惠云 姜理 任丁 谢志海

(西北大学化学系)

近年来, SO₂ 的监测在环境化学中处于越来越重要的地位, 因此寻求简单快速灵敏的分析方法就成了分析工作者的迫切任务, 本文提供了一种新的分析方法, 同时也扩大了测汞仪的应用范围。

本法基于 SO₃²⁻ 能与 Hg²⁺ 形成很稳定的 Hg(SO₃)₂²⁻ 络合离子^[1], 促使 Hg₂²⁺ 的歧化反应 $Hg_2^{2+} + 2SO_3^{2-} \rightarrow Hg^0 + Hg(SO_3)_2^{2-}$ 定量产生 Hg⁰, 从而用直接测定原子态汞来间接检测 SO₂ 的含量。检出限为 3×10^{-11} 克, 变异系数为 1.1%, 与标准方法^[2] 对照, 测定结果一致。

一、主要仪器和试剂

仪器 LYG-77 型冷原子荧光测定仪

H.H.S 型电热恒温水箱

试剂

1. 0.1MHg₂(NO₃)₂ 储备液 准确称取 0.5610 克 Hg₂(NO₃)₂ · 2H₂O 溶于 10 毫升 5NHNO₃ 中, 移置 100 毫升量瓶定溶至刻度, 摇匀备用, 用时以水稀释成 10⁻⁴M 和 10⁻⁶M 的标准使用液。

2. Na₂SO₃ 标准溶液 称取 0.2 克毛水 Na₂SO₃

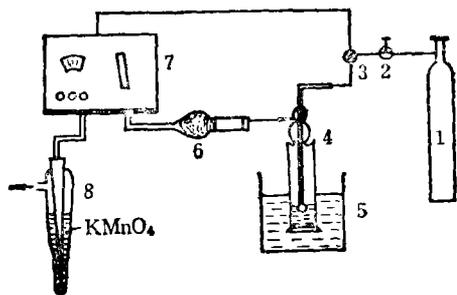


图1 仪器装置图

1 钢瓶 2 表头 3 三通阀 4 反应瓶 5 水箱
6 干燥管 7 测汞仪 8 吸收管(废气)

溶于 200 毫升新煮沸过的冷水中,以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标定,并稀释和换算成相当于 0.4 微克/毫升的 SO_2 标准溶液,加入一定量甘油可使浓度稳定数周。

二、实验步骤

1. 底液的预处理 取一定量 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, 使用液置瓶中, 调 pH3—4, 取 5 毫升于反应瓶中, 通 N_2 使表头指针为零, 表示 Hg^0 不存在。

2. 标准曲线的制作 分别取 5, 10, 20, 30, 40 微升 0.4 微克 SO_2 标准溶液, 置于预处理底液中, 在 50°C 下加热一分钟, 立即通 N_2 使汞蒸气入荧光池, 读 f 值, 以 $f-c$ 作图, 见图 2。

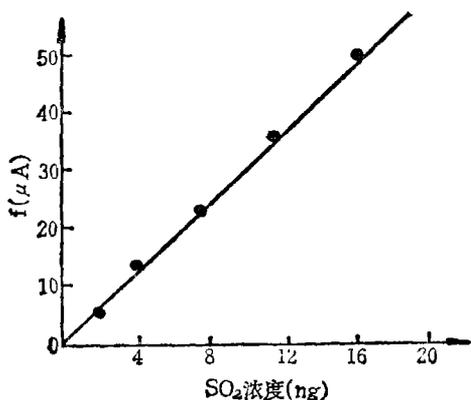


图2 标准曲线

3. 样品的采集和测定 吸 0.4 毫升 0.1MNaOH 吸收液置吸收管中, 加入 0.4 M HNO_3 1 毫升, 按上述步骤测定, 结果见表 1。

三、讨论

1. 酸度的影响 以不同酸度的底液进行实验, 溶液酸度为 pH4 左右可得到较好的结果。

表1 样品测定结果 (mg/m^3)

样 品	本法测定结果	标准方法测定结果	两法相对误差(%)
1号空气样	0.060	0.057	5.1
2号空气样	0.030	0.029	3.3
3号空气样	0.083	0.081	2.5
4号空气样	0.097	0.098	1.1
5号空气样	0.028	0.025	10
锅炉房1号样	0.66	0.68	2.9
锅炉房2号样	0.73	0.73	0

2. 反应温度及时间的影响 常温下反应速度慢, 灵敏度不高, 50°C 左右, 1 分钟即可得良好的结果, 但温度过高, 水蒸气增加, 使结果偏高, 干燥剂(高氯酸镁)寿命缩短。时间对反应的影响见图 3。

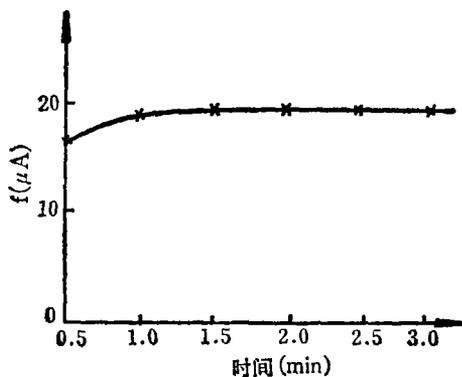


图3 反应时间的影响

3. 载气流速及种类的影响 载气气流大, 汞蒸气汽化完全, 偏于湍流时, 气流中汞浓度小, f 值小, 流速过小时近似于层流, 汞分布集中, 但气化不完全。不同的载气使实验的灵敏度不同, Ar 作载气的灵敏度比普氮高 9 倍, 比高纯氮高 3 倍, 本文选用高纯氮做载气。

4. 底液浓度和体积的影响 底液浓度和体积影响反应进行的完全程度和速度, 即直接影响测定的准确度。实验证明选用 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, 底液浓度为 10^{-6}M 、体积为 5 毫升效果较好。

5. 干扰实验 对若干可能的共存离子的干扰实验表明, 5000 倍的 Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , 1500 倍的 NO_3^- , 200 倍的 S^{2-} 均不干扰。

四、重现性及回收率实验

取含相同量 $\text{SO}_2(16\text{ng})$ 标准溶液进行测定, 结

表 2 重现性实验

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$f(\mu A)$	39.5	39.0	39.5	40.0	39.0	39.7	39.7	38.9	39.0	38.7	40.0	39.0
平均值	39.3											
变异系数	1.1%											

果见表 2。

向已知浓度样品中加入不同量的标准溶液，作回收实验，回收率为 95—104%。

参 考 文 献

- [1] Geoffey, M. et al., *Anal. Chem.*, 53 (12) 1761 (1981).
- [2] 中国医学科学院, 卫生研究所, 空气中有害物质的测定, 187 页, 卫生出版社, 1980 年。

气相色谱法测定内燃机尾气中的甲醇

赵 瑞 兰

(中国科学院环境化学研究所)

近年来国内外广泛开展了甲醇代用燃料的研究。这种新燃料应用后，排气中的甲醇会随着掺烧比例不同而变化。当前国内外还没有规定甲醇的排放标准，也没有看到有关排气中甲醇监测的统一方法。甲醇对环境和生态的影响是不容忽视的。如将这种燃料商品化，须先对它做出环境影响评价，并规定甲醇监测的统一方法。

甲醇通常采用比色法^[1]，也可以用气相色谱法或气液色谱法^[2-4]测定。内燃机排气里的甲醇用比色法测定，操作繁琐，分析时间长。色谱法则比较简便，可以及时得到所测样品的结果，而且能适应发动机工况变化的需要。为了缩短分析周期，并解决尾气中其他组份对甲醇测定的干扰，国外在色谱系统里采用了串联双柱进行分离和反吹技术。本文仅采用了单分离柱和 FID 检测器，测定了汽车（使用甲醇-汽油混合燃料和纯甲醇燃料）车厢内空气中的甲醇和发动机台架试验排气中的甲醇，可以达到定量要求。

实 验 部 份

一、仪器和试剂

SP-2305E 型气相色谱仪，FID 检测器（北京分析仪器厂）。

色谱柱：内径 4 毫米长 2 米的不锈钢柱，内装 401 有机担体（60—80 目）。

甲醇：分析纯（北京化工实验厂）。

二、标准曲线的制作

测定用的标气根据所需的浓度配成气样。取一定体积的甲醇液体注入到配气瓶内，使其汽化。根据甲醇在室温（15—30℃）下的蒸汽压^[5]配成 1% 以内的气态样是可以保证完全汽化的。计算方法如下：

$$C = \frac{v\rho 10^{-3}}{VM} \times 22.4 \frac{T_0}{T}$$

式中，C：所需标气的浓度（ppm），

ρ ：甲醇的比重，

M：甲醇的分子量，

v：所取甲醇液体的体积（ μl ），

V：配气瓶体积，

T_0 ：标准状态温度 298°K，

T：配气时的室温。

配气所用的稀释气为高纯 N₂，采用这样的方法配成的气样偏差小于 2%。