

表 2 492 Q 发动机负荷特性测定尾气中甲醇含量 (ppm)

功率 (马力)	燃料	功率 (马力)	汽 油
	汽油+M15%		
54.5	8.5	59.9	12.5
46.8	3.0	55.3	3.0
42.3	1.5	45.2	1.5
38.9	1.9	40.0	2.8
27.7	2.0	32.5	6.0
25.9	7.0	22.5	11.0
20.1	3.2	15.5	28.0
9.9	6.5	6.3	86.0

401 有机担体分离柱, 通过调节柱温、火焰条件、放大灵敏度等, 可应用于测定甲醇-汽油混合燃料, 纯甲醇燃料发动机排气中的甲醇, 也可以测定汽车车厢内空气中的甲醇含量。该方法测定甲醇的浓度范围可从 1 ppm 到百分之几。采用注射器进样 13 次测定的平均值为 100 ppm 时, 标准偏差为 ± 3.2。

二、汽车尾气是一个含有多种物质的混合物体系, 用 401 有机担体柱分离该体系时, 甲醇峰在 C<sub>3</sub> 烃类峰后面。C<sub>3</sub> 产物含量的多少与发动机燃烧状况有关。当 C<sub>3</sub> 量较大时会把甲醇峰掩盖(个别情况), 这时就不能得到所测样品的结果。为了解决这个别情况, 可把柱子加长。

三、汽车尾气里含有相当多的水蒸汽, 尤其是用甲醇做燃料后水蒸汽含量会有明显增加, 为了避免因水蒸汽的进入而引起基线的改变, 载气可调到足够大。

参 考 文 献

[1] 大气监测检验方法科研协作组, 大气监测检验方法, 39, 人民卫生出版社, 北京, 1979。  
 [2] 电力中央研究所报告(日), 研究报告 275029, (1976)。  
 [3] Raible, C. J. and Cox, F. W., SAE 790690。  
 [4] Allsup, J. R., BERG/R-76/15. (Bartlesville Energy Research Center), 1977. 1。  
 [5] Handbook of Chemistry and Physics, 37TH (2) 2176, (1955—1956)。

## ICP-AES (等离子体-原子发射光谱) 法测定树木年轮中 22 种元素

冯凤娣 方名均 林溪生 钱君龙

(上海市测试技术研究所) (中国科学院南京地理研究所)

近年来树木中微量元素的分析常采用干法或湿法溶解样品后再进行仪器分析<sup>[1]</sup>。本文对干法和湿法处理样品进行了比较, 并用 ICP-AES 法测定树木年轮中 22 种元素。

### 一、仪器与工作条件

本方法使用美国 Jarrell-Ash 公司 96—975 型等离子体直读光谱仪, 主要操作参数见表 1。

### 二、样品溶液制备

#### 1. 干法

称取树木年轮样 0.2—1 克于石英小坩埚中, 在 500℃ 马福炉中灰化 2 小时。冷却后加 1:1 盐酸 2 毫升和 2—3 滴浓硝酸于灰份中<sup>[2]</sup>, 将坩埚加热, 直至样品沸腾(不蒸干)。加 0.5 毫升 1:1 盐酸于石英

表 1 等离子体工作参数

高频发生器	JA-96-980
入射功率	1 KW
反射功率	<5W
冷却气流量	18 l/min
等离子气流量	1 l/min
载气流量	0.5 l/min
喷嘴	固定式直角流动型
压力	1.8 kg/cm <sup>2</sup>
提吸速度	1.2 ml/min(采用蠕动泵)
观察高度	感应线圈之上 18 毫米
积分时间	10s
波长	(见表 4)

坩埚中, 用二次蒸馏水将样品溶液移到 10 毫升容量瓶中, 并稀释至刻度。

表 2 湿法与干法的比较

元素	115		118		119		121		123	
	方法		湿法		干法		湿法		干法	
	干法	湿法								
单位	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
K	$9.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-1}$	$7.8 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-1}$	$9.1 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-1}$	$9.4 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-1}$	$2.6 \times 10^{-2}$	$4.8 \times 10^{-2}$
Na	$2.3 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-2}$	$2.6 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-2}$
Ca	$1.1 \times 10^{-1}$	$1.3 \times 10^{-1}$	$1.4 \times 10^{-1}$	$1.4 \times 10^{-1}$	$1.4 \times 10^{-1}$					
Mg	$2.1 \times 10^{-2}$	$2.4 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-2}$	$2.0 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-2}$
Sr	$7.2 \times 10^{-4}$	$6.7 \times 10^{-4}$	$7.1 \times 10^{-4}$	$6.8 \times 10^{-4}$	$7.2 \times 10^{-4}$	$6.5 \times 10^{-4}$	$7.2 \times 10^{-4}$	$6.8 \times 10^{-4}$	$7.4 \times 10^{-4}$	$7.1 \times 10^{-4}$
Ba	$2.9 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-4}$	$3.1 \times 10^{-4}$	$2.6 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-4}$
Co	—	—	—	—	—	$3.8 \times 10^{-6}$	—	$3.3 \times 10^{-5}$	—	—
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb	—	—	$1.8 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-3}$	$2.7 \times 10^{-3}$	$8.6 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-3}$	$5.6 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$7.3 \times 10^{-3}$
Mn	$5.1 \times 10^{-3}$	$5.4 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^{-3}$	$4.5 \times 10^{-3}$	$4.6 \times 10^{-3}$	$4.9 \times 10^{-3}$	$5.9 \times 10^{-3}$	$5.6 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^{-3}$
Fe	$1.6 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-3}$	$2.6 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-3}$
Zn	$1.1 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$	$5.9 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-4}$	$3.8 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-4}$	$8.2 \times 10^{-4}$
Cr	$1.8 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-3}$	$8.3 \times 10^{-6}$	$4.9 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$6.6 \times 10^{-3}$	$8.3 \times 10^{-6}$	$2.1 \times 10^{-5}$	$4.7 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-5}$
Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cd	—	—	—	—	—	$1.3 \times 10^{-6}$	—	$7.1 \times 10^{-7}$	—	—
P	$2.7 \times 10^{-2}$	$2.8 \times 10^{-2}$	$2.0 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^{-2}$	$2.0 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$
B	$5.3 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-4}$	$5.1 \times 10^{-4}$	$2.6 \times 10^{-4}$	$4.9 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-3}$	$4.8 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-4}$	$4.9 \times 10^{-4}$	$3.9 \times 10^{-4}$
As	—	—	—	$3.6 \times 10^{-3}$	—	$4.8 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-3}$	$4.8 \times 10^{-3}$	$3.8 \times 10^{-3}$	$4.5 \times 10^{-3}$
V	—	—	—	$2.8 \times 10^{-3}$	—	$1.1 \times 10^{-3}$	—	$8.5 \times 10^{-6}$	$8.0 \times 10^{-6}$	$9.1 \times 10^{-6}$
Ti	$3.1 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-3}$	$5.6 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-3}$
Mo	—	—	—	—	—	$1.7 \times 10^{-3}$	—	—	—	—
Al	$1.4 \times 10^{-3}$	$6.4 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-3}$	$5.9 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-3}$	$5.4 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-3}$	$3.7 \times 10^{-3}$	$7.5 \times 10^{-4}$

表 3 树木湿法回收试验及 SRM1572 对照试验

元 素	1				2				SRM1572	
	本底	加入量	测得量	回收率	本底	加入量	测得量	回收率	鉴定值	ICP-AES
	( $\mu\text{g/ml}$ )	( $\mu\text{g/ml}$ )	( $\mu\text{g/ml}$ )	(%)	( $\mu\text{g/ml}$ )	( $\mu\text{g/ml}$ )	( $\mu\text{g/ml}$ )	(%)	( $\mu\text{g/g}$ )	( $\mu\text{g/g}$ )
K	24.49	42.00	66.35	99	20.87	10.00	29.18	83	1.82*	1.53*
Na	13.32	42.00	57.54	105	11.71	10.00	20.65	89	160	148
Ca	40.53	42.00	83.06	101	42.69	10.00	51.65	90	3.15*	3.16*
Mg	2.63	2.00	4.73	105	2.78	10.00	12.82	100	0.58*	0.58*
Sr	0.081	2.00	2.13	102	0.081	1.00	0.99	91	100	96
Ba	0.071	2.00	2.15	104	0.046	1.00	0.94	89	21	20
Co	—	2.00	1.91	95	—	1.00	0.98	98	—	—
Cu	0.030	2.00	1.96	97	0.021	1.00	1.04	102	16.5	15.4
Pb	—	2.00	2.03	101	—	1.00	1.04	104	13.3	14.5
Mn	0.075	2.00	1.97	95	0.071	1.00	0.82	84	23	19
Fe	0.41	2.00	2.32	96	0.28	1.00	1.29	101	90	92
Zn	0.11	2.00	2.06	98	0.083	1.00	0.91	83	29	29
Cr	0.11	2.00	1.96	91	—	1.00	0.87	87	—	—
Ni	—	2.00	1.90	95	—	1.00	0.97	97	—	—
Cd	—	2.00	1.94	97	—	1.00	0.99	99	—	—
P	1.69	2.00	3.92	110	1.44	1.00	2.52	108	0.13*	0.136*
B	0.17	2.00	1.93	88	0.26	1.00	1.16	99	—	—
As	—	2.00	2.17	109	—	1.00	0.99	100	—	—
V	0.033	2.00	2.12	104	0.021	1.00	1.04	102	—	—
Ti	0.030	0.228	0.256	99	0.022	0.114	0.123	89	—	—
Mo	0.13	2.00	2.17	104	—	1.00	0.99	99	—	—
Al	0.18	2.00	2.40	111	0.054	1.00	0.88	83	—	—

\* 单位为%

表 4 树木年轮测定结果及方法精度

元 素	编 号	1		2		111		112		114			
		波长	检出限	含量	RSD	含量	RSD	含量	RSD	含量	RSD		
		Å	( $\mu\text{g/ml}$ )	( $\mu\text{g/ml}$ )	(%)	( $\mu\text{g/ml}$ )	(%)	( $\mu\text{g/ml}$ )	(%)	( $\mu\text{g/ml}$ )	(%)		
K		7664	0.28	25	1.1	26	1.3	108	1.1	125	2.3	99	1.9
Na		5890	0.036	12	1.9	14	1.6	2.3	1.9	5.4	3.1	8.5	3.1
Ca		3968	0.001	44	1.2	50	0.63	65	1.4	70	3.1	90	2.7
Mg		2795	0.001	3.1	0.56	3.3	0.47	25	1.1	20	2.5	19	1.8
Sr		4215	0.0003	0.086	1.2	0.10	0.84	2.40	1.2	0.45	3.2	0.54	2.7
Ba		4934	0.0004	0.070	1.3	0.065	0.91	0.19	1.3	0.15	3.9	0.23	2.6
Co		2286	0.003	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu		3247	0.002	0.029	5.0	—	—	—	—	—	—	0.038	3.8
Pb		2203	0.018	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn		2576	0.001	0.088	3.5	0.10	0.14	0.046	1.2	0.044	1.3	0.054	1.1
Fe		2599	0.004	0.35	0.16	0.30	0.21	1.7	1.1	1.8	2.5	1.6	1.8
Zn		2138	0.001	0.083	2.9	0.077	3.3	0.20	3.4	0.30	2.4	0.090	3.3
Cr		2055	0.003	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni		2316	0.007	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cd		2288	0.001	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P		2149	0.033	1.7	2.6	1.2	0.80	85	0.84	101	1.8	6.4	1.3
B		2496	0.007	—	—	—	—	—	—	0.45	3.7	0.17	1.1
As		1936	0.026	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V		2908	0.004	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti		3349	0.002	0.012	8.7	0.065	0.17	0.017	4.6	0.021	3.7	0.036	2.8
Mo		2020	0.006	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al		3082	0.010	0.092	2.8	—	—	0.22	3.4	0.50	2.1	0.049	3.3

2. 湿法

称取树木年轮样 0.2—1 克于小锥型烧瓶中,加 3—12 毫升浓硝酸,加热消化,冷却,加 1—2 毫升高氯酸,继续加热破坏有机物,直至冒浓烟(不蒸干),然后加 1:1 盐酸 0.5 毫升,用二次蒸馏水将样品溶液转移至 10 毫升容量瓶中,并稀释至刻度。

三、结果和讨论

1. 湿法与干法比较

湿法与干法各有特点。湿法:可在较低温度下消化样品,元素损失少,速度快。不足之处是需要大量混合酸,因之空白增高。干法:试剂用量少,空白值低。不足之处是要在较高温度下灰化样品,因此元素损失大(挥发、吸附、不溶的灰份)<sup>[3]</sup>,速度慢。

表 2,为干法和湿法测定数据比较。钠、钙、镁、锶、钡、锰、铁、钛等元素湿法与干法基本相符。钾、磷、铬、铅、锌、镉、钒、砷湿法稍大于干法。硼干法大于湿法,铝波动较大,钴、钼、铜、镍因在树木年轮样中含量为 10<sup>-3</sup>—10<sup>-7</sup>%,小于仪器检出限,故无法比较。

由于干法灰化样品时挥发和被吸附而损失,因此,钾、磷、铬、铅、锌、钒、砷、镉干法测定结果小于湿法。硼在热的酸性介质中较易挥发,因此测定结果湿法小于干法。本文分别做了溶样前后加入各元素的回收试验,只有硼,溶样前比溶样后加入的测定结果低。钼有时湿法小于干法,可能是随高氯酸浓烟挥发所致。

2. 回收试验

用湿法进行回收试验,表 3,1 号称样量 0.5000 克,分别加入被测元素,稀释到 25 毫升。2 号称样量 0.2500 克,分别加入被测元素,稀释到 10 毫升。元素回收率为 83—110%。

3. 准确度和精密度

本文选用了美国国家标准局标准参考物质(简称 SRM) 1572—橘树叶,作对照试验。并用干法进行样品处理。测定结果见表 3,除钾结果偏低外,其它元素与鉴定值基本相符。

本文对不同树种作了约 200 多个样品分析,方法相对标准偏差 < 5%,见表 4。

四、小 结

用 ICP-AES 法分析树木年轮是一种行之有效的办法。它优于原子吸收法:取样量少、干扰少,可同时进行多元素分析,满足了树木年轮中微量元素分析要求。可实现生长锥采样代替圆盘采样,使采样后的树木不会死亡。本法也适用于植物组织中的微量元素分析,为环境污染史和城镇生态研究创造了条件。

参 考 文 献

[1] 钱君龙等,环境科学从刊,3(4),37(1982).  
[2] Rutledge, B. E. and J. E. McClurg, *Jarrell-Ash Plasma Newsletter*, 3(3), 4(1980).  
[3] Winefordner, J. D. *Trace Analysis*, P65, Wiley Interscience Publication, 1976.

四氢呋喃比浊法测定水中痕量油

邹 时 复

(山东大学化学系)

石油工业对环境的污染是一个较为突出的问题,然而水中痕量油的测定迄今缺乏满意的方法,应用较多的红外法<sup>[1-2]</sup>、紫外法<sup>[3]</sup>、荧光法<sup>[4]</sup>以及一度使用的浊度法<sup>[5]</sup>,再现性都不够理想,而且还因油源而不同。考虑到后者受油源影响较小,因此我们重新进行了研究,发现原法所用的溶剂——乙醇、丙酮,或两者含乙醚的溶液,实际上远不足溶解萃取所得的残油。经过试验我们改用四氢呋喃为溶剂,它

的溶油能力远大于丙酮、乙醚甚至石油醚。而且与水可无限互溶,便于获得稳定的乳浊液。因此我们拟定了一个新的浊度测油法,灵敏度较原法提高了 10 倍多,可用于测定含油低至 0.04ppm 的水样。但本法仍需萃取,蒸发等手续,比较费时。

一、仪器和主要试剂

1. 仪器:分光光度计 ( Unicam SP500 ), 比色