铅、镉含量看，晚米受污染最严重，见表 4.

**表 4　某污染区粮食样品中 Pb、Cd 含量**

| 粮食品种 | Pb(ppm) | Cd(ppm) |
|---|---|---|
| 早米 | 未检出 | 0.11 |
| 晚米 | 10.70 | 0.95 |
| 糯米 | 4.68 | 0.23 |
| 面粉 | 4.67 | 0.12 |
| 玉米 | 8.42 | 0.23 |
| 薯干 | 4.90 | 未检出 |

**四、谷物加工对微量元素含量的影响**

谷物经加工后脱壳会引起微量元素含量降低，但在加工过程中由于所用的容器和水等又能引起某些微量元素的增高或被污染，粮食加工过程要注意对容器的选择.

**参　考　文　献**


[1] Grosby, N.T., *Analyst*, **102**, 225 (1977).

[2] 吴德秀等，杭州大学学报(自然科学版)，12(1)，103 (1985).

[3] Schroeder, H. A. 著，陈荣三等译，痕量元素与人，第 86 页、102 页，科学出版社，1979 年.

[4] Aubert, H. and Pinta, M., "*Trace Elements in Soils*", p27, p39, p85, Elservier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1977.


# 水中痕量汞的测定及其稳定性的研究
## ——冷原子吸收技术的应用


王萱　杜小平　潘晓寒*

(中国计量科学研究院)


汞及其化合物应用广，毒性大，是环境监测和控制的一个重要对象，但是大多数实验室在 ppb 级汞的测定中存在很大误差，为此有必要研究水中痕量汞标准物质，用以统一测量标准，确保测量结果的准确一致.

本工作选用冷原子吸收法作为水中痕量汞的测定方法[1,2]. 对各项参数的影响进行了详细的研究. 该法对含汞量为 10ppb 的标准物质，测定精密度(C. V.)为 2%.

由于水中汞易于被容器壁所吸附且易挥发和被还原. 因此水中 ppb 级汞的保存是近年来许多分析工作者极为关注的问题[3-8]. 我们选用 0.4*M* HCl 作为稳定剂，以 100ml 硬质玻璃安培瓶作容器，对含汞量为 10ppb 的标准物质进行了长期稳定性的研究，测定结果表明稳定期长达二年之久.

**一、实验装置和测定条件**

1. 实验装置

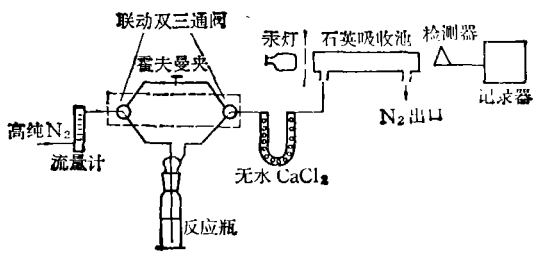


图 1　实验装置

2. 仪器参数

仪器　Unicam SP1900 原子吸收分光光度计；汞灯　北京 1412 所汞空心阴极灯；灯电流　6mA；狭缝 0.20mm；波长 253.7nm；燃烧头高度　17mm；积分时间　1 秒

3. $N_2$ 流量对测定灵敏度的影响

本工作采用高纯 $N_2$ 为载气，测定灵敏度随 $N_2$ 流量的减小而增大.

* 参加部分工作.

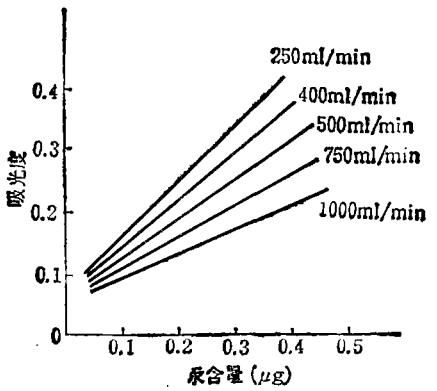


图 2　$N_2$ 流量对灵敏度的影响(示意图)

4. 溶液体积对测定灵敏度的影响

本工作采用总体积为 30ml 的玻璃反应瓶。测定灵敏度随溶液体积的减小而增大，从图 3 看出，反应瓶中含汞量相同时，由于溶液总体积不同可得出不同的吸收值，因此每次测定需将溶液总体积控制在 20±0.5 ml 之内。

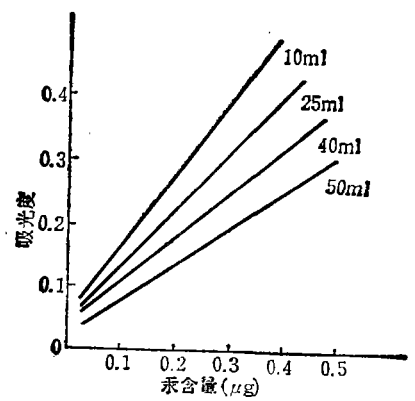


图 3　溶液体积对灵敏度的影响(示意图)

5. 还原剂用量

图 4 列出还原剂用量对测定结果的影响，本工作采用 0.5ml $SnCl_2$ 作还原剂。

6. 水雾干扰的消除

曾选用高氯酸镁、浓硫酸和无水氯化钙等三种除水剂。高氯酸镁极易吸水，随之便失效，堵塞，从而抑制了峰高，减慢了回峰速度，并导致灵敏度的下降，实用上有一定困难。使用浓硫酸使回峰时间加快，但会出现反复无常的结果。因此我们最终选用无水氯化钙，除水效果良好，自身并不吸附汞，所得峰值较高，回峰时间较短，达到较好的抗水雾干扰效果。

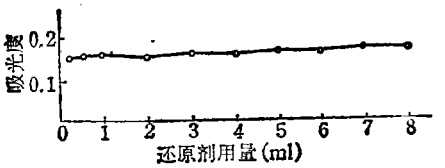


图 4　还原剂用量对测定结果的影响(示意图)

## 二、实验

1. 试剂

| | |
|---|---|
| 金属汞 | 纯度 99.9999% 经库仑法标定主体含量> 99.95% |
| 盐酸 | 高纯 |
| 硝酸 | 高纯 |
| 氯化亚锡 | 二级 |
| 无水氯化钙 | 二级 |
| 三次蒸馏水 | 电导率小于 $1.5\times10^{-6}$ S·$cm^{-1}$。 |

2. 标准溶液的配制

称取 1.0000 克金属汞，用 1:1 $HNO_3$ 溶解，除去 $NO_2$，用 0.5 $N$$HNO_3$ 转移并定容至 1 升，得 1mgHg/ml 的初级标准溶液，用 0.4 $M$HCl 进行逐级稀释。初级标准溶液在冰箱中贮存，工作标准溶液为 10ppb，需当天配制。

3. 还原剂的配制

称取一定量的氯化亚锡，用 1:1 HCl 配制成 20% 的 $SnCl_2$ 溶液，用三次水稀释一倍后使用。

4. 测定

接通电源，设置好仪器参数，预热半小时。测定前将加入 20ml 三次水的反应瓶接入体系，调节 $N_2$ 流量到 400 ml/min，转动双三通阀，同时调节霍夫曼夹，使 $N_2$ 通过和不通过反应瓶时，$N_2$ 流量保持不变，在 $N_2$ 气流

不通过反应瓶时调好仪器零点。

用移液管移取一定量的工作标准溶液或样品至反应瓶中，加三次水至 20ml 刻度，加 0.5 ml 还原剂，从光度计上读出吸收峰高值。

用最小二乘法拟合标准曲线并计算样品浓度。

## 三、结果

1. 分析结果及其精密度

本工作对多批标准物质进行了多次分析，现将其中一批标准物质(8305 Hg)的分析结果列于表 1。

**表 1 标准物质的分析结果及其精密度**

| 次数 / 日期 | 测定结果 ng/ml | | | | | | | | | 配制值 ng/ml | 金膜法测定值 ng/ml |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均 | C.V. % | | |
| 1983.5.24 | 10.0 | 9.8 | 9.9 | 10.0 | 9.7 | 10.2 | 9.8 | 9.9 | 1.7 | 9.88 | 9.8 |
| 6.22 | 9.6 | 9.8 | 10.1 | 9.8 | 9.6 | 9.9 | 9.6 | 9.8 | 1.9 | | |
| 7.19 | 9.6 | 9.9 | 9.5 | 9.5 | 9.6 | 9.8 | 9.6 | 9.6 | 1.6 | | |
| 8.16 | 9.6 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.6 | 9.9 | 9.8 | 1.2 | | |
| 9.27 | 9.7 | 9.7 | 9.6 | 9.7 | 9.7 | 9.7 | 9.7 | 9.7 | 0.4 | | |

**表 2 标准物质(批号 8210 Hg)的稳定性**

| 日 期 | 测定值 ng/ml | C.V. % | 日 期 | 测定值 ng/ml | C.V. % | 日 期 | 测定值 ng/ml | C.V. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1982.10.13 | 9.4 | 0.9 | 1983.5.19 | 9.7 | 1.8 | 1983.11.22 | 9.7 | 1.1 |
| 12.1 | 9.4 | 2.0 | 6.22 | 9.8 | 2.4 | 12.21 | 9.8 | 1.5 |
| 1983.1.27 | 9.6 | 2.0 | 7.19 | 9.5 | 1.6 | 1984.1.25 | 9.8 | 0.9 |
| 2.24 | 9.7 | 1.9 | 8.16 | 9.8 | 1.5 | 3.20 | 9.8 | 1.2 |
| 3.14 | 9.7 | 1.7 | 9.27 | 9.8 | 1.2 | 5.24 | 9.6 | 1.5 |
| 4.19 | 9.8 | 1.2 | 10.20 | 9.8 | 1.0 | 12.7 | 9.8 | 0.6 |

从表 1 数据看出本方法的测定精密度一般不超过 2%。测定结果与标准物质的配制计算值及金膜法测定值很好地一致。表明本方法是准确可靠的。

2. 标准物质的稳定性

本工作采用 0.4MHCl 作为稳定剂，以硬质玻璃安培瓶作容器，对含量为 10ppb 的水中汞标准物质进行了长期考察，现将结果列于表 2。

从表 2 数据看出，在二年时间里该标准物质的稳定性是好的，这表明 0.4*M* HCl 对水中 10ppb 汞溶液而言是理想的稳定剂。

## 参 考 文 献


[1] Rooney, R. C., *Analyst*, **101**(1205), 678(1976).

[2] Kothandaramana, P. and Dallmeyer, J. F., *Atom. Absorp. Newslet.*, **15**, 120(1976).

[3] Carron, J. and Agemian, H., *Anal. Chim. Acta*, **92**, 61(1977).

[4] Christmann, D. R. and Ingle, J. D., *Anal. Chim. Acta*, **86**, 53(1976).

[5] Lo, J. M. and Wai, C. M. *Anal. Chem.*, **47** (11), 1869(1975).

[6] Sanemasa, I., *Anal. Chim Acta*, **94**, 421 (1977).

[7] Ambe Mitsuko and Suwabe Kiwako *Anal. Chim. Acta*, **92**, 55(1977).

[8] Lafleur, P. D. Editor *NBS Special Publication*, **422**, 267, U. S. Government Printing Office, Washington, 1976.