

冷原子吸收法测定微量汞

本所三室 钱国英 张元柱

近年来,由于汞的污染造成了很大的公害,因而需要建立微量汞的简单而快速的测定方法。在现有的分析汞的方法里^[1],能适应这个要求的并不多。在多数标准分析方法中采用的是双硫脲分光光度法^[2],但此法灵敏度低,不适于测定 10^{-8} 克以下的汞量;而火焰原子吸收法,测汞的灵敏度也较低^[3]。利用无焰原子吸收法测定微量汞是目前最好的方法^[4]。我们采用理学(Rigaku)SP汞分析仪就是利用无焰原子吸收法测定汞的一台半自动化,专一化的商品仪器。方法的绝对灵敏度为 10^{-10} 克,标准加料回收率是95.2—104.4%,在含量25毫微克时变动系数为 $\pm 3.8\%$,在100毫微克时为

$\pm 2.5\%$ 。

一、仪器原理

利用样品在空气流中燃烧,使汞成蒸气释出,以金汞齐形式两次纯化,热解金汞齐,游离出原子态汞,随载气进入吸收池作原子吸收测定。

该仪器包括两大部分,即汞原子化器和汞检出器,另外还带有一个控制器,在那里全部操作过程都是预先安排着的,加进样品开始测量后,即可自动得到结果。其装置示意图如图1所示。

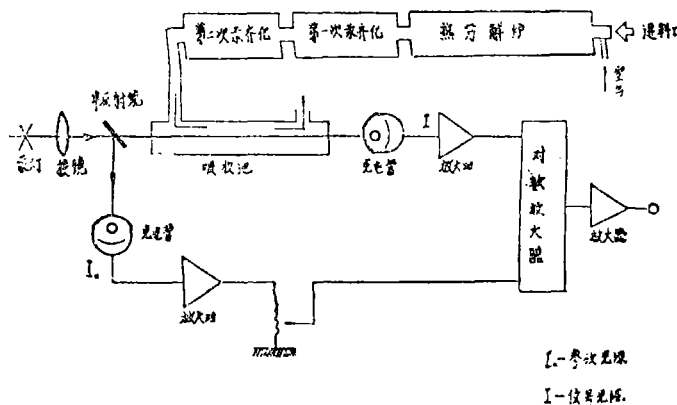


图1 仪器装置简化示意图

法。

二、仪器与试剂

1. 仪器的工作条件:

检出方法——非色散双光路冷原子吸收

光源——低压汞放电灯。

光检测器——光电管。

波长——2537埃。

显示——汞量以数字显示(最小单

位为 0.1 毫微克)。

灵敏度——0.1 毫微克汞量 (当使用记录器时, 为 0.05 毫微克汞量)。

范围——0.1—1000 毫微克。

电源——交流 100 伏 $\pm 5\%$, 单相, 50 或 60 赫兹, 1.5KVA

空气流速——调节载气压力到 0.2 公斤/平方厘米, 分别定助燃气流速 0.5 升/分, 载气流速 0.3 升/分。

2. 试剂:

(1) 添加剂: 三氧化二铝、氧化钙, 无水碳酸钠, 均为一级试剂。

(2) 汞吸收剂: 颗粒活性炭。

(3) 标准溶液的制备:

稳定剂: 左一半胱氨酸 (L-Cystein) G. R.。

标准汞: 氯化汞 (HgCl_2) A. R.

浓硝酸: G. R.

1. 0.001% 左一半胱氨酸溶液: 称取 10 毫克左一半胱氨酸放入预先用酸洗过的 1000 毫升容量瓶中, 加 500 毫升重蒸馏水及 2 毫升浓硝酸, 摇动后, 再用重蒸馏水稀释到刻度, 摇匀后置于暗冷处。

2. 100ppm 汞标准溶液:

预备一个酸洗过的 1000 毫升容量瓶, 称取 135.4 毫克氯化汞, 放入容量瓶中, 加入上述的 0.001% 左一半胱氨酸溶液约 500 毫升, 摇动后再用 0.001% 左一半胱氨酸溶液准确稀释到刻度, 贮存于暗冷处。

3. 标准溶液的稀释: 用含汞 100ppm 标准溶液, 以 0.001% 左一半胱氨酸溶液逐步稀释成含汞为 10ppm、1ppm 的工作溶液, 在冷暗地方贮藏。尽可能经常更新标准溶液。

三、试验结果:

1. 测量操作:

(1) 吸取或称量一些样品到一样品舟

中。

(2) 放舟盖到舟上。

(3) 用火钳放置带有样品的舟到辅助分解炉里, 该位置是火钳伸入时, 其上黑色缠裹物的顶部与样品进口处的表面相一致。

(4) 立即关闭螺母帽, 并按下操作开关, 在 8~12 分钟内结果显示在数字显示器上。蜂鸣器报告操作者测量结束, 按下蜂鸣器的开关, 停止其响声。

(5) 每次测量开始前, 要用重蒸馏水测定空白汞水准, 必须确保空白水准足够低且恒定。

(6) 在一系列未知样测量前后, 都要用标准溶液核对灵敏度, 确保仪器运转正常和结果可靠。

2. 标准曲线的绘制:

改变进样标准汞溶液的浓度作一系列试验, 可绘出如下的三条标准曲线, 如图 2 所示, 在汞量 0~20 毫微克, 0~100 毫微克范围内, 得到很好的直线。在试验过程中汞量 0~1000 毫微克范围内线性较差。定量范围是 0~1 微克/3 毫升, 其中 25~500 毫微克区间, 准确度和重现性较好。

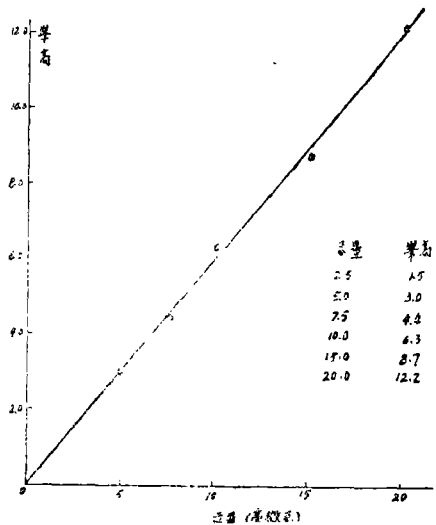


图 2 a 0~2) 毫微克标准曲线

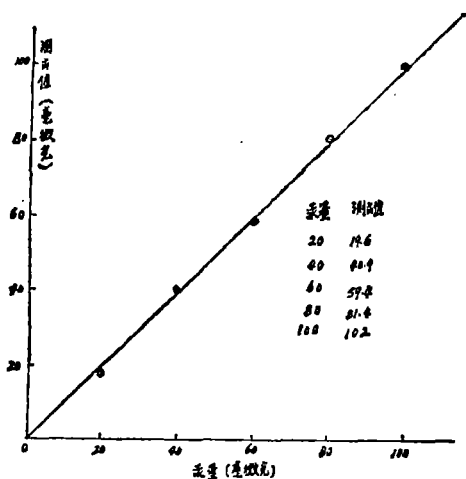


图 2 b 0—100毫微克标准曲线

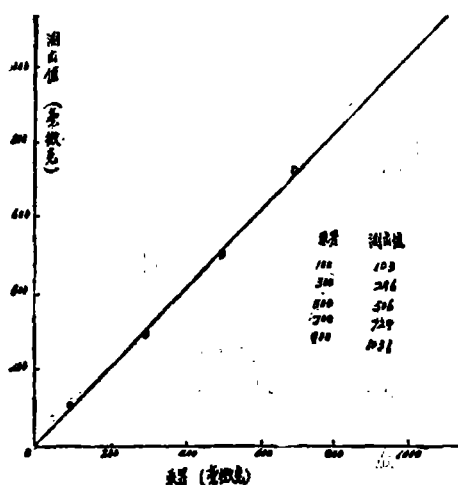


图 2 c 0—1000毫微克标准曲线

3. 标准加料回收试验:

取标准汞溶液, 使重量分别为 0.00、25.00、50.00、75.00、1000 毫微克, 测得

其结果, 并计算回收率, 标准偏差 ($\sigma = \pm$

$\sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n - 1}}$) 和变动系数 ($\% = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100$) 现将六次重复测定结果列于表 1。

将六次重复测定结果列于表 1。

4. 元素干扰试验:

该仪器不需要预先的化学处理, 是一台测汞的专一的仪器装置, 经过金汞齐化的两次浓集、纯化, 除去了蒸气相中的大量干扰, 故共存离子的干扰并不是一个突出的问题。一般情况下, 水中常见的阳离子的干扰是不存在的, 如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 NH_4^+ 、 Fe^{+++} 等均无干扰效应。用水中常见阴离子 NO_3^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^- 、 SO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 等进行试验, 发现能与汞反应

表 1

标准加料回收试验结果

测得汞量 加入汞量 (毫微克) 序 号	标准汞化合物		HgCl_2			
	加入汞量 (毫微克)		25 毫微克	50 毫微克	75 毫微克	100 毫微克
1			25.9	49.6	73.6	103.1
2			24.7	49.9	73.9	102.4
3			23.8	49.2	76.0	96.8
4			24.2	48.8	75.0	98.2
5			25.5	51.1	74.8	100.0
6			26.1	50.6	75.9	100.7
平均值 (毫微克)			25	49.9	74.9	100.2
平均回收率 (%)			100	99.8	99.8	100.2
标准偏差 (毫微克)			± 0.95	± 0.70	± 1.0	± 2.5
变动系数 (%)			± 3.8	± 1.4	± 1.3	± 2.5

生成难于热分解的络合离子或化合物, S⁻、Br⁻、I⁻ 等存在时干扰产生负误差。其中含硫分子与汞有很大的亲合性, 而严重干扰测定, 应在进样前用消化或氧化的手段以去除干扰。碘离子由于与汞形成络合离子而影响汞的释出, 致使结果偏低, 加入 1 毫克的镉离子后, 生成了更稳定的碘化镉络离子以解蔽汞, 但在高温下此效应不显著, 只允许共存 4 倍量碘。此外, 样品里 F⁻ 不得大于 0.2 微克, 否则结果偏高。

5. 盐度试验:

在含有 10% 的氯化钠标准溶液中进行盐度试验结果如图 3。

由图 3 可见在使用添加剂的情况下, 高盐浓度的溶液中的汞回收率线性关系尚好。所以如海水、尿、血液等是可测定的。但上

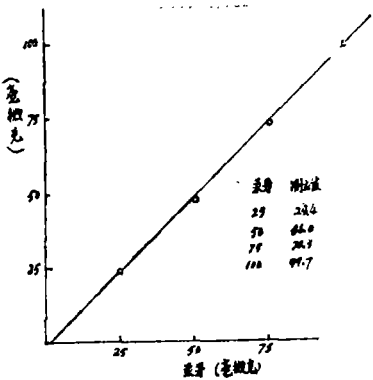


图 3 在 10% NaCl 溶液中盐度实验

述干扰试验结果表明: 分析高盐度天然样品是有困难的。

6. 样品分析

取各种水样、土壤、人发等样品进行分析, 结果列于表 2。

表 2 样品中汞的分析结果

样 品 名 称	加入汞量 (毫微克)	测出汞量 (毫微克)	样 品 名 称	加入汞量 (毫微克)	测出汞量 (毫微克)
蒸馏水(1 毫升)	0	0	酱油(1 毫升)	0	0.7
	1.0	1.0		2.5	3.0
自来水(1 毫升)	0	0.2	极谱室角 (0.1 克) (0.15 克) 落尘土 (0.3 克)	0	16
	1.0	1.2		0	25
井水(1 毫升)	0	0		0	48
	1.0	0.9	头发 ₁ * (5 毫克) (10 毫克)	0	1.5
河水(1 毫升)	0	0.2		0	3.0
	1.0	1.1	头发 ₂ * (5 毫克) (10 毫克)	0	1.0
泉水(1 毫升)	0	0.2		0	2.2
	1.0	1.1	头发 ₃ * (10 毫克)	0	1.2
循化坑水(1 毫升)	0	0.4		0	1.2
	1.0	1.3	头发 ₄ * (10 毫克) (20 毫克)	0	0.3
洗汞电极水(1 毫升)	0	5.0		0	0.4
	2.5	7.4			

* 头发: 1. 极谱分析工作者; 2. 质谱分析工作者; 3. 曾经是极谱工作者; 4. 未接触过汞的工作者。

四、讨 论

1. 这台无焰法原子吸收测汞仪是利用电流直接加热而得到高温的原子化技术。因而,主分解炉的温度是原子化效率的决定性关键。在说明书上表明1小时后温度可稳定到900℃高温。在我们的实验中,2小时后方可达850℃左右的高温。只有温度恒定后,才能进行测定,否则,准确度和重现性都很差。

2. 稀汞溶液的保存:

由于若干原因^[5],汞会从溶液中或悬浮物中消失,消失的机理可能是:(1)汞化合物的挥发。(2)汞化物的还原,尔后引起元素汞的挥发。(3)吸附于器皿壁上或吸附于悬浮胶体或悬浮粒子上。(4)结合成稳定的化学络合物等等。一般推荐低浓度汞的储备液应含5%硝酸(体积百分数)和0.01% $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 可作为稳定剂。本仪器说明书中推荐用0.001%左一半胱氨酸(巯基丙氨酸)溶液作为稀汞溶液的的稳定剂。其机理可能是此化合物中有巯基和汞的反应性强,结合甚牢之故。(汞与酶及其它生物大分子中巯基的反应性强,看来是与汞化合物对生命有机体的作用机理有关)。所以也具有控制溶解性汞的水解和防止它还原成低价汞的能力。实验过程中发现左一半胱氨酸作为稳定剂的性能良好,半年之内的贮存是安全的。

3. 随仪器而来的物件中:有添加剂A和添加剂B两种备用品,添加剂A是 CaO ,添加剂B是 Al_2O_3 。在测定样品的过程中,有些样品需要这样的添加剂,否则得不到正确的结果。其中的作用机理可能是: CaO 是作为一种固体稀释剂,以减少待测成分与器皿的接触,从而降低器皿的污染及滞留损失以提高回收率。而 Al_2O_3 是作为一种灰助剂,以促进分解和抑制挥发损失。一般情况下是适量的添加剂A均匀铺在样品舟底上,移取样品在其上,最后以适量的添加剂

B复盖在样品之上。

在气体系列中设有后加热器装置,它包括一个加热器和一个石英管,这是用来引导气体产物到洗涤器的部件,其中温度保持在300℃。在石英管中装有无水 Na_2CO_3 固体填料,用来净化气体产物。无水 Na_2CO_3 粉末经常吸湿后结成一个固体块,妨碍气体产物的流畅,需定期更换。

洗涤装置是供使用洗涤液来除去从后加热器送出的气体产物中的水和焦油等。当洗涤液的pH大大离开中性时,重现性和灵敏度就要变坏,pH为3时,测量就得不到正确的结果。尤其是测量低含量汞时,洗涤液的pH特别要保持在pH7左右。洗涤液有去离子水和磷酸盐溶液两种,当测量含硫的样品时,用后者作洗涤液。

4. 当前仪器的安装条件距离要求尚远,又由于操作人员对仪器性能掌握不够。仪器有时空白值较高,重现性不够满意,可指望随着实验室条件的满足而得到改善。

本仪器的绝对灵敏度高达 10^{-10} 克,但由于取样体积甚小,相对灵敏度就只达 10^{-7} 克。再一方面仪器只有空烧四小时后,稳定性才算良好。故有改进原子化器的必要性。目前,还原通气法^[6](冷蒸汽法)测定汞的应用甚广,灵敏、快速、简单、准确。是利用汞在常温下具有足够大的蒸气压和在空气中不易被氧化之特性,用还原剂将试样中的汞还原成元素汞后,随即通气流将汞蒸气带入吸收池中,进行原子吸收测定。我们有作这样改进的设想,尚待今后付诸实施。

参考文献

- (1) A. M. Ure, Anal. Chin. Acta, 76, 1, (1975).
- (2) G. Aekermann 等, Z. Anal. Chem. 250, 353, (1970).
- (3) R. M. Dagnall 等, Nature,

(下转第32页)

原子吸收分光光度法测定微量钠

本所三室 胡丰 王瑞陵 刘群柱

摘要

研究了用空气—乙炔焰原子吸收法测钠时共存物的干扰效应。在火焰的底部能存在正性电离干扰,按 $\text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{++} < \text{Ba}^{++} < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ 次序递增;在火焰的上部会出现负性干扰,其中最严重的是磷酸,盐酸次之,即使酸量很小,干扰就很严重,系化学干扰。其他负性干扰,主要归因于喷雾液盐浓度增高时,使雾化率和吸样速度减小。

本法使测量液共存 $\text{K}^+ 100-1000$ 微克/毫升作电离阻止剂,可消除电离干扰,已成功地分析了试剂中微量钠,精密度与准确度约在 $\pm 3\%$ 以内。本法优于会遭受 Ba、Ca、Sr 分子带发射干扰的火焰分光光度法。

前言

火焰分光光度法测钠时,会遭受碱土金属 Ca、Sr、Ba 的分子带光谱干扰^[1],而且受火焰温度波动的影响,故分析的准确度与精确度常达不到要求。我们以空气—乙

炔焰的原子吸收法代替,使喷雾测量液里含 $\text{K}^+ 500$ 微克/毫升,作电离阻止剂,可消除电离干扰,使分析的准确度及精密度大大提高。

实验部分

一、仪器和试剂

用 SP90 原子吸收分光光度计。光源为冶金部有色院五·七工厂制空心阴极钠灯。由 SP 93 空气压缩机和钢瓶装乙炔得空气—乙炔焰为原子化源。吸光信号在读出计上读数。

应选用含杂质钠尽可能低量的试剂,以重蒸馏水配成操作所须的溶液,测量时作空白扣除。钠的标准贮备液:用基准 NaCl 试剂,在 500°C 灼一小时,冷后称取,制成含 $\text{Na}^+ 1.000$ 毫克/毫升的标准贮备液。操作液含 $\text{Na}^+ 10.00$ 微克/毫升。

二、测量条件的选择

用含 $\text{Na}^+ 10.00$ 微克/毫升的标准溶液,研究了五种测量参数的效应(图 1—1 至 1—5)。分析钠要求贫燃料的火焰、窄的光谱通带。钠的基态原子富集在火焰下部。为延长寿命,宁选低电流操作空心阴极灯。选

(上接第31页)

235, 156 (1972).

(4) W. R. Hatch等, Anal. Chem., 40, 2085, (1968).

(5) C. Fellman, Anal. Chem., 46,

99, (1974).

(6) J. Olafsson, Anal. Chim Acta, 68, 207, (1974).

(7) S. Chilov, Talanta, 22, 205, (1975).