

⑦

48-51

气液平衡-冷原子荧光法测定痕量汞

董振芳

0614.243

(国家海洋局第一海洋研究所, 青岛)

摘 要

对国产第一批冷原子荧光测汞仪进行了改进, 大大降低了原仪器的噪音, 并进行了系列实验验证工作。改进后的冷原子荧光测汞仪, 灵敏度高, 与金捕集-冷原子吸收法^[4]具有相近的灵敏度, 而该方法具有测定简便、快速等优点。探测限达到 0.033 n mol 。

关键词: 气液平衡-冷原子荧光法, 痕量汞, 测定

冷原子荧光法测汞在我国已有十多年历史^[1]。仪器灵敏度高、测定简便。但仪器稳定性差, 噪音大, 使测量精度降低。本文在文献[1]基础上, 将原仪器直流干电池高压电源改为 12 伏铅酸蓄电池经逆变器及高压稳压电源产生高压电。其产生的高压电稳定性好, 噪音低。达到降低仪器噪音, 提高灵敏度的目的。

一、仪器及试剂

1. YYG-77 型冷原子荧光测汞仪, 经作者改进;
2. FH426B3Kv 高压稳压电源, 国营 261 厂;
3. 记录仪, XWC-200AB 型, 1mV 和 XWC-200A 型, 10mV (上海自动仪表二厂);
4. 还原器, 由冷阱改制而成;
5. 微量吸液器 50 μL , 100 μL , 上海医疗器械专机厂;
6. 50 cm^3 量筒;
7. 试剂及标准溶液: 10% SnCl_2 溶液, 5% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$;

二、实验部分

根据文献[1~4]报道, 溶液中汞的测定基本不受介质的影响。所以本文所做工作曲线皆用去离子水。利用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{H}_2\text{SO}_4$ 慢速消化法测定水样中总汞。 $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HNO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ ^[2,3] 消化法测定生物样及地质样中总汞。仪器工作原理见图 1。

仪器测量条件选用下参数值:

氮气流速 $0.35 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 光电倍增管高压 600V, 记录纸速 $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$

测定步骤: 用量筒量取处理好的水样, 转移到还原器中, 盖上盖子, 通氮气 30s, 赶出其中空气, 同时从出气孔注入 5 cm^3 的 10% SnCl_2 溶液, 连接上乳胶管通到原子蒸气池。这

时不要摇动溶液。把三通阀转至通入原子蒸气咀位置。然后放平还原器,出气孔保持向

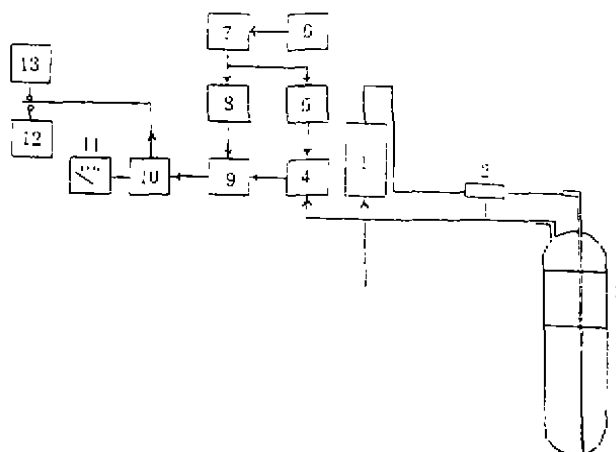


图1 冷原子荧光测汞仪原理图

1. 气体流量计; 2. 三通阀; 3. 还原器; 4. 荧光池; 5. 高压汞灯;
6. 12V 蓄电池; 7. 12VDC~220VAC 逆变器(自制); 8. 高压稳压电源;
9. 光电倍增管; 10. 交流放大器; 11. 微安表; 12. 13. 记录

上,注意不使溶液进入。摇动约 1min,使气-液相达到平衡状态。直立起还原器,放置 10s。打开记录仪走纸开关,转通三通阀使氮气进入还原器,将汞蒸气吹入原子蒸气咀,记录下荧光曲线,根据峰高计算汞浓度。做工作曲线时,首先向还原器中加入 45cm³ 水,然后用吸液器从液面上几毫米距离内向水中射入汞标准溶液,盖上盖子,通氮气排出空气,并向其中加入 5cm³ 10% SnCl₂ 还原剂。以下同样品测定。

1mV 记录仪灵敏度高,适合于测定洁净水样,工作曲线绘于图 2,数据列于表 1。对于高浓度样品,使用 10mV 记录仪记录荧光曲线。工作曲线见图 3,数据列于表 2。

表1 1mV 记录仪工作曲线数据,室温 16.5℃

Hg(nmol)	0	0.0498	0.0997	0.150	0.199	0.249	0.299	0.449	0.498
峰高(格)	1.1	3.0	4.3	5.5	7.6	8.9	10.6	15.7	17.6

表2 10mV 记录仪工作曲线数据,室温 15.0℃

Hg(nmol)	0	0.996	1.99	2.99	3.99	4.98	5.98	6.98	7.98	9.97
峰高(格)	0	1.9	4.0	7.0	10.3	13.5	16.6	20.0	22.2	29.2

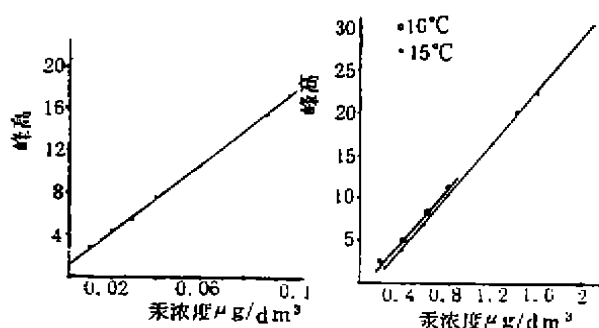


图2 1mV 记录仪工作曲线 图3 10mV 记录仪工作曲线

三、方法精密度及检测限

取同一水样重复测定,在 1mV 记录仪上的峰高分别为:
13.0, 12.7, 13.6, 13.5, 13.2, 13.2。

平均值 $\bar{X} = 13.2$; b

标准偏差 $S_s = 0.300$;

变动系数 $S = 2.27\%$;

该水样中 Hg 浓度为 0.373 n mol 。

方法的检测限由空白值的标准偏差来确定,连续测定空白水样峰值,得出以下结果:

峰高度(格): 1.1, 1.2, 1.0, 1.2, 1.0, 0.9, 1.2。

平均值 $\bar{X} = 1.08$;

标准偏差 $S_s = 0.11$ 。

检测最低浓度,由误差控制。若要求最低探测浓度时的误差 $< 10\%$,那么该检测限

$$X_{\text{det}} = 10S_s \cdot K = 0.033(\text{n mol}).$$

四、讨 论

痕量元素的分析,其灵敏度在很大程度上受仪器噪音和稳定性的限制。本方法是在对 YYG-77 型冷原子荧光测汞仪改进的基础上做出的。仪器噪音低,灵敏度高,且具有能快速测定等优点,其探测限可与金捕集冷原子吸收法^[9]相比较。该仪器经改进后,1mV 记录仪处在最小阻尼状态,仍记录不到噪音。

该方法是建立在气-液平衡基础之上的,温度对测定有一定影响(这一点与金富集法不同),这需要在温度变化后重新制做工作曲线。否则,可能因此带来很大误差。

表 3 列出在室温 13.3°C 条件下做出的工作曲线。这可与前面表 2 中 15°C 条件下的工作曲线比较。

表 3 10mV 记录仪工作曲线数据(室温 13.3°C)

Hg(n mol)	0	0.996	1.99	2.99	3.99	4.98	5.98	6.98	7.98	9.97
峰高(格)	0	1.0	2.3	3.9	6.9	9.4	12.7	14.7	18.2	23.6

工作曲线回归方程为:

$$h_g = 0.400 \cdot I + 0.876(I \text{ 为峰高格数})$$

而在 15°C 时的工作曲线回归方程为:

$$kg = 0.333 \cdot I + 0.427$$

通常工作曲线采用金属针头注射器加标准溶液。作者发现如果推针速度慢时,峰高就降低。这可能由于汞在金属针头内表面还原形成汞齐。后来改用全塑料自动加液器避免了以上问题。

参 考 文 献

- [1] 陆宽英等,冷原子荧光法直接测定海水中痕量汞,海洋学报,3(4)1981,580~588.
- [2] 国家海洋局,海洋污染调查规范,1979.
- [3] 环境污染分析方法科研协作组,环境污染分析方法,Vol1,无机物分析,科学出版社,1987. 138-170.
- [4] 陈则玲,金捕集冷原子吸收分光光度法测定海水中的汞,海洋环境科学,9(1)1990.

Determination of Trace Mercury by Cool Atomic Fluorescence Photometry

Dong Zhenfang

(First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao)

Abstract

By modifying the cool atomic vapour fluorimeter YYG-77, the noise of this instrument is heavily reduced. The modified Fluorimeter is more sensitive and works well. The detection limit can reach 0.033nmol/dm³ (but it was 0.25nmol/dm³ when unmodified). The procedure is more simple and less time consuming. The sensitivity is similar to that of the gold trap cool atomic absorption method.

The 700-volt series cells of the fluorimeter has been taken away. A 12-volt recharge battery produces a more stabilized high voltage via a DC-AC transformer and a high voltage power equipment for the fluorimeter.

Key words: determination trace mercury atomicfluorescence photometry