

实用环境分析技术丛书

金属离子分析技术

余自力 程光磊 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

金属离子分析技术/余自力, 程光磊主编. —北京:
化学工业出版社, 2004. 9
ISBN 7-5025-6148-X

I. 金… II. ①余…②程… III. 金属离子-分析
IV. 0614

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 094956 号

实用环境分析技术丛书

金属离子分析技术

余自力 程光磊 主编

责任编辑: 陈 丽 邹 宁

责任校对: 顾淑云 于志岩

封面设计: 于剑凝

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 11 字数 291 千字

2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6148-X/X·531

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

金属离子的分析技术涉及环境科学、材料科学、生命科学等众多领域。就环境科学而言,研究环境污染物的环境行为、归宿、生态效应、环境修复、环境评价、环境保护等都离不开金属离子的分析技术。同样,对于材料科学和生命科学中微量金属元素对材料性能的影响以及对健康的影响也离不开金属离子的分析技术。尽管国内已有不少书籍涉及金属离子分析,但章节偏重理论,面向的读者群主要为大专院校师生以及科研人员,迄今为止还缺乏面向实际操作人员、实用性很强的专门介绍金属离子分析技术的专著,为弥补这一空缺,我们编写了这本书。

本书介绍了金属离子分析中常用的几种方法和分析技术,包括原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、荧光光度法、化学发光分析法、电感耦合等离子体质谱法以及电化学分析方法,从分析原理、仪器结构、分析技术、应用实例几个方面进行了阐述。本书内容从取样、试样分离、富集、样品制备、分析条件选择、干扰的产生、干扰的降低或者消除、质量控制、数据处理等方面对样品中金属离子分析的全过程进行了较系统的论述,并列举了大量的分析实例予以具体说明。其中 ICP-MS 技术是近年来发展迅速的超痕量分析技术,适应金属离子分析由微量分析向痕量分析和超痕量分析发展的需要,本书特别介绍了其在环境样品中金属离子分析的应用。随着对金属元素污染效应认识的不断深入,对污染物质的研究正在从总量测定向形态分析方向发展,因而金属元素的形态分析在环境监测以及环境评价中越来越重要,本书较系统地介绍了几种金属元素的形态分析方法及其在环境样品分析中的应用。可供大专院校师生、科研院所、企业、尤其是环境监测部门中从事环境分析化学研究以及实际工作的人员参考。

本书由四川大学分析测试中心余自力 and 程光磊主编,参加编写

的单位还有四川大学化学学院分析化学教研室。具体编写人员有：余自力（第一章和第五章）、程光磊（第二章第一节、第三节，第三章第一节、第三节、第四节、第五节，第四章）、寇兴明（第二章第四节、第六节，第三章第二节）和胡明芬（第二章第二节、第五节以及第四章部分内容）。

尽管我们在编写过程中尽了力，但因水平有限，疏漏之处在所难免，敬请专家、学者以及广大读者批评指正。

编者

2004 年 8 月于成都

目 录

第一章 绪论	1
第一节 金属离子分析的目的和意义	1
一、金属离子分析的内容和目的	1
二、金属离子分析的意义	1
第二节 金属离子分析的特点、任务及要求	2
一、金属离子分析的特点	2
二、金属离子分析的任务及要求	4
第三节 金属离子常用的分析方法	4
第四节 金属离子分析的发展趋势	5
第二章 常用分析方法	7
第一节 原子吸收法	7
一、基本原理	7
二、仪器结构	16
三、分析技术	28
第二节 电感耦合等离子体原子发射光谱分析	44
一、原子光谱基本理论	44
二、仪器装置	45
三、ICP-AES 仪器类型	49
四、分析技术	52
五、ICP-AES 在环境分析中的应用	55
第三节 荧光光度法	60
一、基本原理	60
二、仪器结构	65
三、分析技术	67
第四节 化学发光分析	70
一、化学发光分析的基本原理	70

二、化学发光反应的类型	72
三、影响化学发光强度的因素	73
四、化学发光分析仪	74
五、化学发光分析的应用	76
第五节 电感耦合等离子体质谱法	77
一、ICP-MS 分析特点	78
二、ICP-MS 原理和装置	79
三、四极杆质谱仪的工作原理	84
四、ICP-MS 干扰	87
五、ICP-MS 在环境分析中的应用	91
第六节 电化学分析法	94
一、电化学分析法的种类和特点	94
二、电位分析法	96
三、极谱分析法	110
四、溶出伏安法	117
第三章 分析应用技术	120
第一节 标准溶液及试样溶液的制备	120
一、水及试剂的要求	120
二、容器、设备等的要求	120
三、标准溶液的制备	121
四、标准物质的应用	122
五、试样溶液的制备	123
第二节 分离富集技术	126
一、概述	126
二、沉淀分离法	128
三、液-液萃取分离法	130
四、离子交换分离法	132
五、平面色谱法	136
六、浮选分离法	138
第三节 校准技术	140

一、标准曲线法	141
二、标准加入法	141
三、内标法	143
四、稀释法判断干扰的存在	143
第四节 数据处理	144
一、有效数字及运算规则	144
二、用平均值表示分析结果	145
三、用集中趋势和离散度表示分析结果	146
四、可疑数据的取舍	146
第五节 质量控制	147
一、分析方法评价指标	147
二、全程序空白试验	148
三、平行双样	149
四、加标回收	150
五、标准物质验证	151
第四章 环境样品中金属离子的分析	152
第一节 环境样品的预处理	152
一、水样的预处理	152
二、沉积物、污泥和土壤的酸消解	153
第二节 环境样品中金属元素的测定	155
一、水和废水	155
二、土壤和底质及其他固体污染物	176
三、大气与废气	185
第五章 元素的化学形态分析	193
第一节 概述	193
一、化学形态的定义	193
二、形态分析的意义以及重要性	193
三、形态分析的特点	195
四、金属元素的化学形态分析方法	195
五、样品的采集、分离、富集技术 ^[5]	202

第二节 汞的化学形态分析	205
一、汞的化学形态及其毒性	205
二、汞的化学形态的分析方法	207
第三节 铬的化学形态分析	225
一、铬的化学形态及其毒性	225
二、铬的化学形态分析方法	226
第四节 铅的化学形态分析	241
一、铅的化学形态及其毒性	241
二、铅的化学形态分析方法	241
第五节 锡的化学形态分析	246
一、锡的化学形态及其毒性	246
二、锡的化学形态分析方法	247
第六节 镉的化学形态分析	256
一、镉的化学形态及其毒性	256
二、镉的化学形态分析方法	257
第七节 锰的化学形态分析	262
一、锰的化学形态及其毒性	262
二、锰的化学形态分析	263
第八节 铝的化学形态分析	270
一、铝的化学形态及其毒性	270
二、铝的化学形态分析方法	272
第九节 铈的化学形态分析	283
一、铈的化学形态及其毒性	283
二、铈的化学形态分析	284
第十节 锆的化学形态分析	288
一、锆的化学形态及其毒性	288
二、有机锆和无机锆化合物的分析	289
第十一节 铜的化学形态分析	301
一、铜的毒性以及形态	301
二、铜的化学形态分析	302

第十二节 铁的化学形态分析.....	308
一、铁的化学形态.....	308
二、铁的化学形态分析.....	308
第十三节 其他元素的形态分析.....	316
一、锌的化学形态分析.....	316
二、钼的化学形态分析.....	319
三、钴、镍的化学形态分析.....	321
四、钙的化学形态分析.....	324

第一章 绪 论

第一节 金属离子分析的目的和意义

一、金属离子分析的内容和目的

金属离子分析技术作为环境分析技术之一，是指利用现有的化学分析、仪器分析等分析测试手段和技术对测试样品中金属离子的种类、含量、形态等进行分析。根据样品的来源、组成等，可分为金属离子的常量分析、微量分析甚至痕量分析。除了测定样品中金属离子的总量外，进行金属离子的形态分析更能反映样品的环境效应、生物效应等，因此金属离子的形态分析也是金属离子分析的主要内容。

二、金属离子分析的意义

1. 在环境领域中的意义

随着我国科学技术以及国民经济的快速发展，对化工新材料的需求越来越强烈，各种化工新材料不断涌现。在这些新材料的生产过程中，有不少涉及金属或者金属化合物的使用，同时也带来了金属离子的污染，给环境治理、环境保护带来了新的课题。对于怎样科学地评价金属离子的污染程度、怎样防止污染、怎样治理污染等都离不开对环境中的金属离子的含量、形态等进行分析。因此进行环境中金属离子的分析具有重要的意义。

如世界重大污染事件——“水俣病”、“骨痛病”（又称痛痛病）曾经引起人们的困惑，经分析检测，被确认为这两种“病”分别由有机汞污染和镉污染造成，针对这一病因，采取了关的治理措施，对这两种病的“治疗”起到了重要的作用，再如我国解决金属铊中毒问题时，金属离子的分析技术也起到了关键的作用。

为了防患于未然，在了解金属离子毒性以及对环境的危害的基础上，通过分析环境中金属离子的种类、含量和存在形态之后，可以在金属离子的污染（毒性）效应未彻底体现之前，对其环境效应提前做出预测，这样可有效防止环境的进一步恶化以及带来的灾难性后果。如传统制革工业使用的铬已给环境带来了较为严重的危害，为了保护环境，国家已要求关闭小型制革企业。

2. 在新材料研制和生产中的意义

除了环境分析离不开金属离子分析技术外，在高科技用途使用的新型材料的分析也离不开金属离子的分析技术，如在电子工业领域使用的新型电子元器件封装材料，要求具有很低的离子含量，以保证材料的高性能和高可靠性，怎样检测材料样品中存在的痕量金属离子的含量以及形态已成为发展新材料的重要指标之一。

3. 在医疗卫生方面的意义

中医对疾病的治疗过去不是特别清楚，除了中药中的生物碱外，部分中药中所含的有机金属离子，它们对于疾病的治疗或许有所帮助，研究中草药中金属离子的种类、含量、形态对于彻底搞清楚中药的治病机理、发展传统医学将起到重要的作用。

针对某些从业人员的职业疾病的诊断，金属离子分析也具有重要的意义，如“脱发”与铊中毒的关系。现在金属离子的分析已逐渐成为医学检验、健康评价的重要内容。

同样，金属离子的分析在卫生、营养保健品方面也有重要的意义，如可以用于饮用水分析、保证饮用水的安全卫生；可以用于植物营养成分分析，研制保健食品，补充人体必需的微量元素。

第二节 金属离子分析的特点、任务及要求

一、金属离子分析的特点

1. 种类繁多

由于金属元素的种类繁多，且具有不同的化合价，因此金属离

子的种类相当多，并且复杂。其中的某些金属离子是生物必需的，某些又是对生物有害的。

对于环境样品中的金属离子，种类更是繁多并且复杂，这是由于样品的来源广泛，包括空气（有害气体、粉尘等悬浮物）、水体（地表水、地下水、海水、工业排放废水、生活污水等）、固体（沉积物、固体废渣、土壤、生物体及其代谢物）等。

2. 含量低

作为环境分析化学所研究的对象之一，环境中金属离子的含量低主要有两方面的原因。一是大气、水、土壤及生物体中金属离子的本底水平（背景值）含量普遍都较低，一般都属于痕量（ $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{g}$ ）和超痕量（ $10^{-9} \sim 10^{-12} \text{g}$ ），而研究其对环境的污染程度必须对其本底值有所了解；二是某些金属离子产生毒性效应的浓度范围低。如汞、镉的毒性效应分别在 0.001mg/L 、 0.01mg/L 左右；地面水中砷的最高容许浓度为 0.04mg/L 。

此外，金属离子的形态不同，其毒理特性和化学行为也不同，如 Cr(III) 是人体必需的，而 Cr(VI) 则是对人体有害的，因此，不仅要测定金属离子污染物的总量，还要测定其不同的形态。显然，化学物质各形态的含量比其总量更低。

3. 样品组成复杂

人类生产与社会活动和自然界的生物体代谢过程不断向周围环境排放各种有害化合物，其中包括一些有害金属离子，环境样品中往往含有数十至数百种不同化合物，它们与有害金属离子之间相互影响、相互作用，因此污染物组成十分复杂。样品的复杂性使得分析过程的干扰因素很多。

4. 具有流动性和不稳定性

环境是一个多组分和多变的开放体系。各种各样的污染物质进入环境后可能因相互作用或外界影响而经历溶解、吸附、沉淀、氧化、还原、光解、水解、生物降解等变化。因此，环境样品变化大、不稳定，所采集的样品是环境中的一部分，是动态平衡的一部分，它随时间、气温、风向、气压、温度的变化而变化。

二、金属离子分析的任务及要求

根据环境分析化学研究对象的上述特点、要求分析方法除了满足一般分析所要求的准确度高，精密度好的要求以外，还需要具备以下三点条件。

- ① 灵敏度高，检出限低，能满足痕量和超痕量分析的要求。
- ② 选择性好，可用于复杂样品的测量，可在大量共存物的存在下测量痕量待测物。
- ③ 适用范围广，能用于不同来源的环境样品，不同种类化学物质的测量。

第三节 金属离子常用的分析方法

金属离子的分析可采用多种方法，总体来讲，主要的分析方法有：阳极溶出伏安法（ASV）、阴极溶出伏安法（CSV）、极谱法、变价离子溶出伏安法、发射光谱法、荧光光度法、化学发光法、X射线荧光法、火焰光度分析法、流动注射分析法、火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法等，常用的仪器分析方法及检测限如表 1-1 所示。

表 1-1 几种分析方法的检测限

分析方法	检出限/g	分析方法	检出限/g
发射光谱法	10^{-10}	气相色谱法	10^{-12}
荧光光度法	10^{-12}	液相色谱法	10^{-10}
化学发光法	10^{-12}	离子色谱法	10^{-9}
催化分析法	10^{-13}	X 射线荧光法	10^{-9}
离子选择电极法	10^{-9}	火焰光度分析	10^{-10}
极谱法	10^{-9}	流动注射分析法	10^{-9}
阳极溶出伏安法	10^{-12}	火焰原子吸收光谱法	10^{-10}
库仑分析法	10^{-9}	石墨炉原子吸收光谱法	10^{-14}

第四节 金属离子分析的发展趋势

1. 高效预富集、分离方法的研究

环境样品组成复杂,待测化学物质含量很低,当待测物浓度低于分析方法的检出限以及干扰很大的情况下,直接测出变得十分困难。需要采用预富集、分离的方法,传统的预富集、分离方法,如离子交换、共沉淀、溶剂萃取等方法具有操作过程冗长,分离效率不高,手续繁琐等缺点,因此,对其进行改进,以建立高效的预富集、分离方法是环境分析化学活跃的研究领域。例如用天然高分子材料甲壳素衍生物高效分离富集痕量汞以及用纳米材料分离、富集 Cr(III) 、 Cr(VI) 都获得了很好的结果。

2. 环境分析监测技术的连续自动化

由于环境体系的开放性、多变性,化学污染物具有时间、空间分布不均的特点。如在大气污染分析中,在不同的时间、不同的气象条件下,同一污染源对同一地点造成的污染物的地面浓度相差甚远,在不同地理位置上污染物的浓度分布也不相同。为了满足测定污染物随时空变化的情况,需要自动连续的分析监测系统。

目前,已有许多新仪器、新技术可以实现连续自动化。此外,还发展了自动化程度相当高的遥感技术,可以定点、流动连续监测,也可以全球性的跟踪测量,更深入、更全面地综合了解污染物的传递、转移过程,提供更多的环境信息,大大提高了分析能力和研究水平。如激光散射和共振荧光主动式遥感技术,遥测距离最高可达 10km,它不仅用于遥测普通大气中主要成分的原子和分子,而且可遥测被污染大气中痕量污染物的原子(如 Hg 、 Cd 、 Pb 等)和分子。

3. 开发新的用于环境分析化学的计算机软件和数据库

电子计算机在现代环境分析化学中的应用极大地提高了分析速度、分析能力和研究水平,是环境分析化学国际先进水平的重要标志。如计算机与红外光谱仪联用产生的傅里叶变换红外光谱仪与色

散型红外光谱仪在分析水平、分析能力上比较,实现了飞跃。

目前,环境分析仪器几乎已不同程度的计算机化,但是在软件方面、还需不断开发以进一步提高分析效率和分析水平。

此外,分析化学数据库的建设也是今后的发展方向之一。

4. 各种方法和仪器的联用

各种方法和仪器均有自己的优势和不足之处,将不同的仪器、不同的方法联用,取长补短,有效的发挥各种技术的特长,可解决重大的、复杂的环境分析问题(如复杂体系中超痕量元素分析、形态分析等)。

如高效液相色谱-电感耦合等离子体光谱(HPLC-ICP)联用,用于分析环境样品中痕量有机金属化合物;气相色谱-冷蒸气原子吸收法(GC-CVAAS)联用,分离、检测不同形态的有机汞;高效液相色谱与电感耦合等离子体及质谱(HPLC-ICP-MS)联用于生物组织、食品中痕量元素的形态分析等。

5. 提出新原理,发展新方法

例如:激光腔内共振衰减吸收技术是近年来发展的一种新型光谱技术,具有灵敏度高、信噪比好的特点,已成功地用于多种弱吸收体系光谱研究或用于气体样品的微量分析;便携式色谱已开始在现场环境分析中得到应用。

基本参考文献

- 1 韦进宝,钱沙华.环境分析化学,北京:化学工业出版社,2002

第二章 常用分析方法

第一节 原子吸收法

尽管人类很早就对太阳及其光谱进行观察和研究，并发现了太阳光谱中暗线的存在。但是，原子吸收光谱分析作为一种现代仪器分析手段，则是在 1955 年由澳大利亚物理学家沃尔什（A. Walsh）首先提出，并在随后几十年得到迅速发展的。

一、基本原理

1. 原子光谱基础

任何元素的原子都由带一定数目正电荷的原子核和相同数目的带负电荷的核外电子所组成。核外电子分层排列，并在一定空间内以不同的概率出现，形似电子云，每层都具有各自确定的能量，称为原子能级。通常情况下，电子都处在各自最低的能级上，此时原子处于基态。当受到外界能量激发时，最外层电子吸收一定能量立即跃迁到较高能级，处于激发态，由于激发态电子极不稳定，在极短时间内（约 10^{-8}s ）之后回到基态，以光量子形式辐射能量产生发射光谱。

而原子核外层电子（即价电子）吸收同种元素光量子能量由基态跃迁到激发态形成的光谱就称为原子吸收光谱，之后再由激发态跃迁到基态或较低能级，以光量子形式释放能量，产生的光谱称为荧光光谱。

总之，原子的发射和吸收，从能量转换观点论，就是核外电子对外界能量的吸收和吸收能量的放出。吸收的能量和放出的能量是量子化的，它严格符合两个能级间的能量差，即

$$\Delta E = E_{\text{H}} - E_{\text{L}} = h\nu \quad (2-1)$$

式中, ΔE 为两级间能量差; E_H 为较高能级能量; E_L 为较低能级能量; h 为普朗克常数; ν 为发射光频率。

从运动形式而论, 原子的发射和吸收, 实质就是核外电子由高能级跃迁至较低能级(发射)或由较低能级跃迁至高能级(吸收)。这种运动形式是电子自旋, 电子绕核旋转外的又一运动形式。

既然原子光谱的产生是原子核外电子在原子能级之间跃迁的结果, 那么要对原子光谱规律有深刻的了解, 必须了解原子核外电子运动状态及规律。

在量子力学中, 原子核外电子的运动状态用表征微观粒子运动状况的一些特定数字——量子数 n 、 l 、 m 、 m_s 来描述, 主量子数 n 决定电子的能量和电子离核的远近; 角量子数 l 决定电子角动量的大小及电子轨道的形状, 在多电子原子中它还影响电子的能量; 磁量子数 m 决定磁场中电子轨道在空间伸展的方向, 电子轨道在空间伸展的方向不同时, 影响电子运动角动量分量的大小; 自旋量子数 m_s 决定电子自旋的方向。四个量子数的取值是 $n=1, 2, 3, \dots, n$; $l=0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$; 与其相应的符号为 s, p, d, f, $\dots$; $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$; $m_s=\pm 1/2$ 。

为了定量描述原子在吸收和发射过程中的电子跃迁的状况, 通常光谱项 $n^{2S+1}L_J$ 来描述原子的能级, 其中 n 为主量子数, L 为角量子数, 其数值为外层价电子角量子数 l 的矢量和, 即 $\vec{L} = \sum \vec{l}_i = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$ 。分别用 S, P, F, G, $\dots$ 表示。S 为总自旋量子数, 多个价电子总自旋量子数是单个价电子自旋量子数 m_s 的矢量和, 即 $\vec{S} = \sum \vec{m}_{s,i}$, 其值可取 $0, \pm 1/2, \pm 1, \pm 3/2, \pm 2, \dots$ 。J 为内量子数, 由于多电子的轨道运动与自旋运动的相互作用, 造成能级进一步分裂, 分裂的新能级称为光谱支项。内量子数就是区分光谱支项的符号, 其数值等于总角量子数和总自旋量子数的矢量和, 当 $L \geq S$ 时, 则 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$, 其个数为 $2S + 1$ 。如 $L = 2, S = 1$, 则 J 可取 3, 2, 1 三个数值。如

果 $L < S$ ，则其数值从 $J = S + L$ 到 $S - L$ ，共 $(2L + 1)$ 个。光谱项符号左上角的 $(2S + 1)$ 称为光谱的多重性，表示在没有外磁场的存在时，由 l 表示的一个能级分裂为 $(2S + 1)$ 个能级，所以在向基态跃迁时会产生 $(2S + 1)$ 条谱线。当存在强的外磁场的情况下，电子环形运动产生的磁矩与之相互作用，会使运动状态发生变化，每个光谱支项分裂出 $(2J + 1)$ 个能级差别更小的子能级（即产生塞曼效应）。 $(2J + 1)$ 被称为光谱支项的统计权重，即光谱支项包含的子能级数。

用光谱项能清楚地表示原子所处的能级以及谱线的特征，所以常用光谱项表示谱线。

2. 能级图

把原子中所有可能存在状态的光谱项——能级及能级跃迁用图的形式表示出来，称为能级图。纵坐标表示能量 E (eV)，规定基态原子能量 $E = 0$ ；横坐标表示实际存在的光谱项。钠原子能级图如图 2-1 所示。

必须指出，不是任何两个能级之间都能产生跃迁，跃迁必须遵守一定的选择定则，即：

- ① $\Delta n = 0$ 或任意整数；
- ② $\Delta L = \pm 1$ ，即跃迁只允许在 S 项和 P 项、P 项和 D 项、D 项和 F 项等之间进行；
- ③ $\Delta S = 0$ ，单重项只能跃迁至单重项，三重项只能跃迁至三重项；
- ④ $\Delta J = 0, \pm 1$ 但是当 $J = 0$ 时， $\Delta J = 0$ 的跃迁是禁戒的（个别不遵守选择定则，不符合光谱选择定则的谱线称为禁戒线，禁戒线产生的机会很少，谱线的强度也很弱）。

电子从基态跃迁至激发态产生的吸收谱线称为共振线，从基态跃迁至第一激发态所产生的吸收谱线称为主共振线。由于所需能量最小，跃迁概率最大，对于大多数元素来说，这条共振线就是最灵敏的谱线。在原子吸收光谱分析中，通常将此共振线作为分析线。

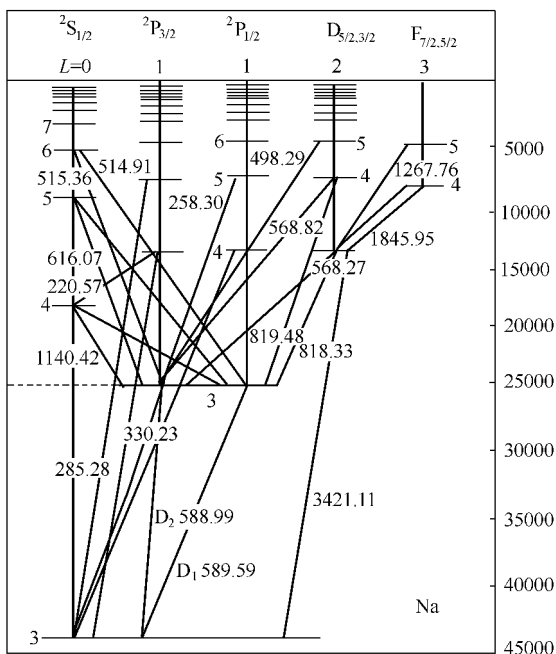


图 2-1 钠原子能级图

3. 原子吸收线的轮廓和宽度

由于原子内部不存在振动和转动能级，所发生的仅仅是单一的

电子能级跃迁，因此原子吸收产生的是线状光谱，由于受到多种因素的影响，其谱线会在某种程度上变宽。

原子的吸收线或发射线的强度按频率的分布叫谱线轮廓，或称谱线的宽度，如 2-2 图所示。

图中， ν 为入射光的频率； ν_0 为吸收线的中心频率（其数值决定于原子跃迁能级间的能量差，

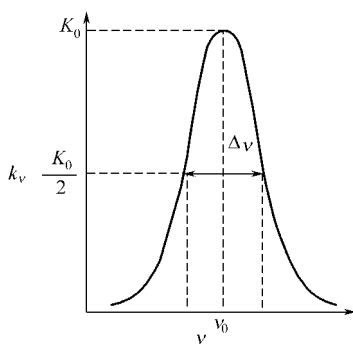


图 2-2 原子吸收谱线轮廓

$\nu = \Delta E / h_0$)； K 为吸光系数； K_0 为中心吸光系数。半宽度是中心频率处所对应的中心吸光系数数值的一半处谱线轮廓上两点所对应的频率或波长的距离 ($\Delta\nu$ 或 $\Delta\lambda$) 通常用半宽度特征地表示谱线的宽度。

谱线的半宽度受很多因素的影响，主要包括自然宽度 $\Delta\nu_N$ 、多普勒变宽 $\Delta\nu_D$ 、洛伦兹变宽 $\Delta\nu_L$ 及共振变宽 $\Delta\nu_R$ 等。

(1) 自然宽度 无外界条件影响时的谱线宽度称为自然宽度。用 $\Delta\lambda_N$ 或 $\Delta\nu_D$ 表示。自然宽度的大小与产生跃迁的激发态原子寿命有关。激发态原子寿命越长，吸收线自然宽度愈窄。多数情况下， $\Delta\lambda_N$ 约为 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ nm}$ 。

(2) 多普勒变宽 原子在空间作无规则热运动所引起的变宽，称为热变宽或多普勒变宽，用 $\Delta\nu_D$ 表示

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{C} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{A}} \quad (2-2)$$

式中， C 为光速； R 为气体常数； T 为绝对温度； A 为被测元素原子量。将有关常数代入式 (2-2) 中

$$\Delta\nu_D = 7.162 \times 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{A}} \text{ 或 } \Delta\lambda_D = 7.162 \times 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{A}} \quad (2-3)$$

从式 (2-3) 可以看出，随着温度升高，谱线中心波长增长，原子量减小，多普勒变宽增加。在一般火焰温度下，多普勒变宽 $\Delta\lambda_D$ 可达 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ nm}$ ，是制约原子吸收谱线宽度的主要因素。

(3) 碰撞变宽 碰撞变宽是引起谱线变宽的另一主要因素。原子蒸气压力增加，原子之间相互碰撞增加，导致激发态原子平均寿命变短，引起谱线变宽。被测原子与其他粒子碰撞引起的变宽称为洛伦兹 (Lorentz) 变宽，同种原子之间的碰撞引起的变宽称为共振变宽或赫鲁兹马克 (Holtsmark) 变宽。

① 洛伦兹变宽 洛伦兹变宽是由于原子与其他粒子的相互碰撞而引起的，变宽程度随气体压力的增大而增大。

$$\Delta\nu_L = 2N_A\sigma^2 p \sqrt{\frac{2}{\pi RT} \left(\frac{1}{A} + \frac{1}{M} \right)} \quad (2-4)$$

式中, N_A 为阿佛加德罗常数; σ^2 为原子的碰撞截面积; p 为气体压力; A 为被测原子相对原子质量, M 为气体分子量。洛伦兹变宽与气体压力、温度、被测元素及外来气体的种类有关。在多组分的混合气体中, 洛伦兹变宽等于各个组分引起的洛伦兹变宽之和。在火焰原子化器中, 气体压力为一个大气压。常用火焰温度在 $1500 \sim 3000\text{K}$ 时, $\Delta\nu_L$ 和 $\Delta\nu_D$ 具有相同数量级 ($1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3} \text{nm}$)。

② 共振变宽 同种原子相互碰撞引起的谱线变宽, 由于要在原子蒸气压力较大时, 共振变宽才比较明显, 故通常可以忽略, 只有在被测元素浓度较高时, 共振变宽导致待测元素吸光度下降, 使标准曲线发生弯曲。

(4) 其他变宽

① 自吸变宽 光源发出的同种原子的发射线被周围温度较低的同种原子蒸气吸收, 使光强减弱, 这种现象称为谱线自吸。自吸效应引起的变宽称为自吸变宽。

一般, 光源灯电流愈大, 自吸变宽愈严重, 在分析工作中, 只要光强度足够, 灯电流宜小, 以减小自吸变宽。

② 场致变宽 在外磁场或外电场作用下, 引起能级分裂, 导致谱线变宽称为场致变宽。在外磁场作用下引起的谱线分裂称为塞曼效应。当外磁场强度不是很大时, 被分裂的谱线有一定重叠, 于是表现为一定的宽度。在通常情况下, 外磁场是很弱的, 塞曼变宽不致对谱线轮廓造成影响。在强磁场作用下产生的塞曼分裂现象, 在原子吸收光谱分析的背景校正中得到充分地应用。在外电场作用下谱线发生分裂的现象称为斯塔克变宽。在通常原子吸收光谱分析中, 由于电场强度小, 这种变宽可以忽略不计。

在通常的原子吸收分析的实验条件下, 吸收线的轮廓主要受多普勒和劳伦兹变宽的影响, 而当其他元素的粒子浓度很小时, 吸收线变宽主要受多普勒变宽所控制。

4. 原子吸收的测量方法

(1) 基态原子与激发态原子的关系 原子吸收光谱分析方法是基于基态原子对其共振线的吸收进行定量分析的方法。因此,试样原子化后,基态原子的数目与激发态原子数目相比,是否处于绝对优势,成为能否进行原子吸收分析的关键。

由玻尔兹曼方程知道,在一定温度下,基态原子数目 N_0 和激发态原子数目 N_i , 遵循以下分布

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta E}{KT}\right)} \quad (2-5)$$

式中, N_i 为激发态原子数; N_0 为基态原子数; g_i 、 g_0 为激发态与基态的统计权重; ΔE 为激发能; K 为玻尔兹曼常数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$); T 为热力学温度。根据上式可以计算出任一谱线在不同温度下激发态原子数与基态原子数的比值 (N_i/N_0)。

在原子吸收光谱分析中,火焰原子化的温度一般控制在 3000K 以下,大多数元素的共振线波长都小于 600nm。因此,对大多数元素来讲, N_i/N_0 值都很小 ($<1\%$),即使激发能很低的 Cs 在高温状态时 (3000K),也未超过 1%,即火焰中基态原子占绝大多数, N_i 可以忽略不计,可以近似地认为基态原子数 N_0 就等于总的原子数。

(2) 原子吸收与原子浓度的关系及测量方法 研究原子吸收的目的是要通过测定原子吸收定量测定原子的浓度。那么原子吸收与原子浓度有怎样的关系,如何测定原子吸收呢?

将一条原子吸收线看成是由若干极为精细的,频率相差甚小的光波所组成 (见图 2-3)。若按吸收定律求得各相应的吸收系数 $K_{\nu 1}$, $K_{\nu 2}$, $\dots$, $K_{\nu n}$ 等,则可绘制出相应的积分吸收曲线,将这条曲线进行积分,即 $\int K_{\nu} d\nu$, 其结果便是谱线轮廓内的总面积而代表整个吸收线的吸收,称为积分吸收。

从理论上说,积分吸收与原子蒸气中吸收辐射层中的原子浓度成正比,即

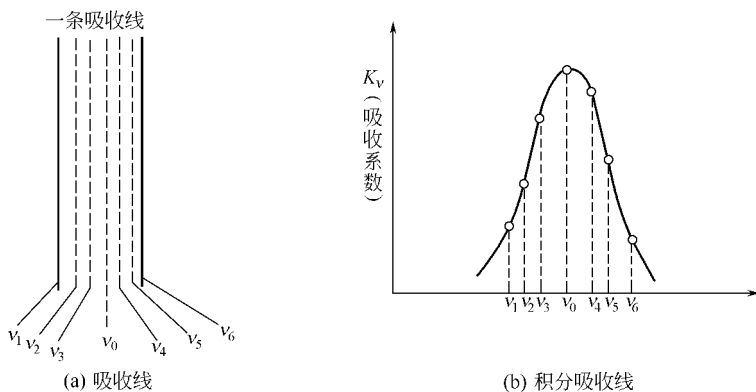


图 2-3 积分吸收原理示意图

$$\int K_{\nu} d\nu = \frac{\pi e^2}{mC} N_0 f \quad (2-6)$$

式中, e 为电荷数; m 为电子质量; C 为光速; N_0 为单位体内基态原子数; f 为振子强度。

如果能测定积分吸收 $\int K_{\nu} d\nu$, 则可以利用上式求出原子浓度, 但要准确测定积分吸收是非常困难的, 因为原子吸收线半宽度非常窄, 即使包括各种因素引起的变宽, 谱线的半宽度也仅在 0.001nm 数量级, 要测定如此窄的谱线的积分吸收, 需要精确地扫描其吸收线的轮廓, 这就要求必须采用高分辨率的单色仪, 如对于一个波长为 500nm 、线宽是 0.001nm 的谱线, 要分辨率高达 500000 的单色仪才能解析, 这样的指标目前是无法达到的。

1955 年, 沃尔什 (Walsh) 提出测量峰值吸收系数代替积分吸收系数的理论, 即用发射线半宽度比吸收线半宽度小得多的锐线光源, 保持发射线与吸收线的中心频率一致, 用测量峰值吸收 (即吸收线中心波长的吸收系数 K_0) 代替积分吸收 (见图 2-4)。

理论计算可知

$$K_0 = \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta\nu_D} \cdot \frac{e^2}{mc} N_0 f \quad (2-7)$$

即峰值吸收系数与原子浓度成正比。这样采用锐线光源测量谱线峰值吸收就能解决定量问题。

根据吸收定律

$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

式中, I_0 为均匀通过原子蒸气入射光的强度, I 为均匀通过原子蒸气的透过光的强度, A 为吸光度。

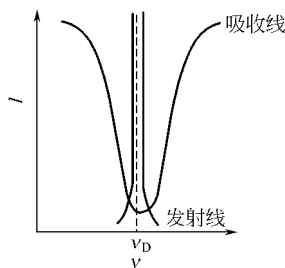


图 2-4 峰值吸收测量

在原子吸收中心频率附近的频率范围 $\Delta\nu$ 内, 原子对辐射的吸收用中心频率的峰值吸收 K_0 表示

$$I = I_0 e^{-K_0 L}$$

所以

$$A = \lg \frac{I_0}{I_0 e^{-K_0 L}} = 0.43 K_0 L \quad (2-8)$$

式中, L 为原子蒸气的厚度。将式 (2-7) 代入式 (2-8) 得

$$A = 0.43 \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\pi e^2}{mc} \cdot f L N_0 \quad (2-9)$$

如前所述, 在原子吸收测定的温度条件下, 原子蒸气中的基态原子数 N_0 近似等于原子总数, 待测元素的浓度 c 与原子总数 N 成正比

$$N_0 = k c \quad (2-10)$$

式中, k 为比例常数, 将上式代入前式得

$$A = 0.43 \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\pi e^2}{mc} \cdot f L k c \quad (2-11)$$

当实验条件一定, 各有关参数都是常数, 故

$$A = K c \quad (2-12)$$

式中, K 在一定条件下为常数, 此式即为原子吸收测量的基

本关系式。

二、仪器结构

原子吸收光谱仪作为完成原子吸收测量的专用仪器，它由五部分组成。

① 光源 发射待测元素特征光谱（锐线光）。如空心阴极、高强度灯、无极放电灯等。

② 原子化器 将样品中待测元素转化为基态原子。如火焰、石墨炉、氢化物发生器、冷蒸气原子化器等。

③ 单色器 从混合光中分离出待测元素共振线，如棱镜、光栅等。

④ 检测器 将单色器分离出的光信号转换为电信号，并放大，如光电倍增管等。

⑤ 数据处理器 将电信号放大并进行对数转换，数据处理，并通过不同形式显示出来。

1. 光源

光源作为发射待测元素特征光谱的装置，必须满足辐射的光是共振线，且是其半宽度比吸收线窄得多的锐线光谱；要有足够的强度，以使这条光线通过原子化器经基态原子吸收后，仍有较强的信号能被检测；光强度必须稳定，以得到可靠的测定结果。目前应用最广泛的光源是空心阴极灯，以及高强度空心阴极灯，无极放电灯，蒸气放电灯等。

(1) 空心阴极灯 (HCL) 空心阴极灯是利用空心阴极效应制成的一种特殊的辉光放电管，如图 2-5 所示。

它包括一个阳极和一个空心圆筒状的阴极，阳极（钨棒）上面装有钛丝或钨片作为吸气剂，在高温下，与残留的杂质气体形成钽化物或钛化物，起到吸附作用。阴极为空心圆柱形，由待测元素的高纯金属或合金直接制成，贵重金属可用铜、铁、镍等金属做成阴极衬套，在衬套内壁再衬入或熔入所需金属。灯的光窗材料根据所发射的共振线波长而定，在可见波段用硬质玻璃，在紫外波段用石英玻璃制成时先抽成真空，然后再充入压强约 2671333Pa 的少量

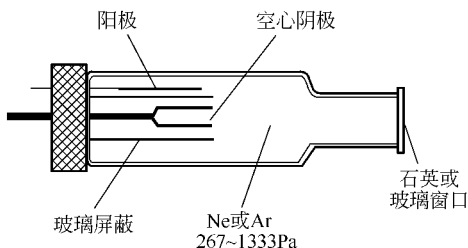


图 2-5 空心阴极灯示意图

氛（当氛干扰分析线时，可充氩气），其作用是载带电流使阴极产生溅射及激发原子发射特征的锐线光谱。

当空心阴极灯极间加入 300~400V 电压后，便产生放电，阴极发射的电子在电场的作用下，高速射向阳极，途中与惰性气体碰撞使之电离，电离产生的正离子在电场作用下向阴极作加速运动而撞击阴极内表面，导致阴极温度升高，阴极材料蒸发产生原子蒸气，当正离子的动能大于阴极金属的晶格能时，原子将从阴极金属晶格中溅射出来，产生原子蒸气，溅射出来的原子聚集在空心阴极内，再与离子、原子、电子等碰撞而被激发。被激发的原子极不稳定，跃迁回基态或较低能级时，发射出锐线光。空心阴极灯发射的光谱主要是阴极元素的光谱，但也含有内充惰性气体及阴极杂质的光谱。因此，制灯时，必须用高纯度的阴极材料和选择适当的内充气体，以使阴极元素的共振线附近没有内充气体杂质元素的强谱线，以免发生光谱干扰。

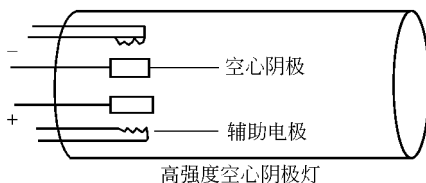
由于空心阴极灯内气压很低（130670Pa），压力变宽可忽略不计，且灯电流一般仅几毫安，灯内温度较低，热变宽不明显，自吸变宽几乎不存在。因此，空心阴极灯发射出来的特征谱线的半宽度很窄。

灯的发光强度与工作电流有关，在一定范围内，增大电流，可以增强辐射强度，提高信噪比。但电流过大会导致溅射加剧，灯内原子密度过大，共振变宽增大，甚至产生自蚀，阴极温度过高，使阴极物质熔化，放电不正常，使灯强度不稳定，热变宽加大。灯电

流过小,使光强度减弱,且不稳定。一般灯电流为几到几十毫安。在保证必要的灵敏度和稳定性的前提下,应使用较低的灯电流。对大多数元素空心阴极灯而言,选取灯标签上注明的最大工作电流值的40%~60%作为工作电流,能得到较好的灵敏度和稳定性。

分析测定不同的元素时,必须使用相应的元素的灯,若阴极由多种元素物质构成,可制成多元素灯。其优点是用一个灯可以测定几种元素,使用方便,减少换灯及预热次数。但多元素灯谱线强度及使用寿命不及单元素灯,制造时要避免元素间存在的光谱干扰。

(2) 高强度空心阴极灯 普通空心阴极灯中,从阴极溅射出来的金属原子只有一部分被激发,所以灯的发射强度受到限制。虽然提高工作电流可以提高空心阴极灯的发射强度,提高信噪比,但是



会增加热变宽及共振变宽。为了提高发射强度,而不增加线宽,人们设计了一种高强度空心阴极灯,其结构如图2-6所示。

图2-6 高强度空心阴极灯的结构

此灯在普通空心阴极灯内增加一对放电方向横过阴极口外的辅助电极,其间加一低的直流电压,使空心阴极灯放电溅射出的原子与辅助电极产生的强大电子流发生更多的碰撞以增加激发,从而发出较强的辐射,这种光强度可比普通空心阴极灯高几倍到几百倍,而不增加线宽,因为辅助电极是用电子逸出功小的氧化物做阴极,或在阴极外涂一层易发射电子的材料如碱金属的碳酸盐,因此工作电压较低,电子动能较小,只能增强原子主共振线,其他共振线、离子线以及内充气体的谱线均得不到增强或增强很弱,因此高强度空心阴极灯能发射较纯的高强度共振线。高强度灯适用于分析线在远紫外区的不灵敏元素如砷、硒或谱线复杂的元素如稀土以及有谱线干扰的元素如镍等。

(3) 无极放电灯 无极放电灯是在石英管内放入少量金属或其卤化物,抽真空并充入200~500Pa惰性气体后封闭,将其放于高频电场或空心微波谐振腔内,激发发光,如图2-7所示。

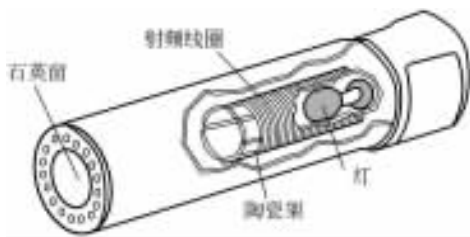


图 2-7 无极放电灯的构造

此种光源的最大特点是光强度比普通空心阴极灯提高 10~1000 倍，且谱线宽度窄，自吸变宽小，光谱纯度高。

蒸气压较低的稀有元素以及能和石英反应的碱金属，难以制作无极放电灯。目前市售的无极放电灯均是蒸气压较高的元素如 As、Cd、Sb、Pb、Bi、Se、Tl、Zn 等。

2. 原子化器

原子吸收光谱测定中，试样的原子化是最重要、最关键的步骤。如何将样品中待测元素转化为基态原子，使其转化率达到最佳，且具有良好的稳定性和重现性，而转化过程中造成的各种干扰最小，这是原子化器的任务。

目前，常用的原子化器是火焰原子化器和非火焰原子化器。

(1) 火焰原子化器 火焰原子化器是一种利用化学火焰实现原子化的装置，可分为全消耗型和预混合型两种，现大多采用预混合型原子化器。

预混合型原子化器又称为层流燃烧器，由雾化器、雾化室、燃烧器三部分组成，如图 2-8 所示。

① 雾化器与雾化室

作用：试液通过雾化器被吸入并雾化成微米级的气溶胶后在雾化室内与助燃气、燃气混合并进一步分散，大雾滴下沉聚积由废液管排出，直径小而均匀的细小雾滴进入燃烧器。

原理：当具有一定压力的助燃气（如空气、氧、氧化亚氮等）高速通过毛细管外壁与喷嘴口间隙时，在毛细管出口处的尖端形成

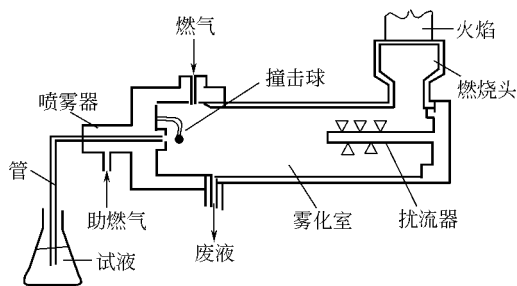


图 2-8 预混合型原子化器的结构

一个负压区，从而将试液从毛细管内吸入并被高速气流分散成许多小雾滴，在雾化室中上述小雾滴与撞击球撞击进一步分散成细雾，通过扰流器的作用使气溶胶更为均匀，并阻留大雾滴使其落入预混合室底部，沿室壁流入废液管排出，只有少量雾滴经过燃烧器头进入火焰中，大约 90% 的试液在预混合室中损失掉了。

雾化器的性能是降低检测限的关键。雾化器通常用耐腐蚀的金属材料（如铂、钨、铂-钨合金、不锈钢等）或玻璃材料加工而成。雾化器及撞击球应调到最佳状态，以达到最佳雾化效率。

② 燃烧器 燃烧器的作用是使试液原子化形成基态原子，它的工作原理为：从雾化室出来的试液雾粒、助燃气、燃气混合物由燃烧器喷出，燃烧形成火焰。在火焰温度和火焰气氛作用下，试液气溶胶经过干燥、蒸发、离解、电离和化合等过程，形成大量的基态原子和部分激发态原子以及部分离子和分子。

燃烧器一般要求火焰稳定，原子化效率高、吸收光程长、噪声小等。目前大多采用的预混合型燃烧器，其种类有单缝和三缝两种，常用的是单缝燃烧头。

由于吸光度与光程长度成正比，缝口长有利于提高灵敏度，但过长的缝口则会减缓气溶胶的喷出速度，导致燃烧速度失去相对平衡而发生回火现象，故燃烧器的长度和宽度根据所用燃料的不同有不同的规定。通常空气、乙炔或氢气燃烧器的缝长为 100 ~ 110mm，缝宽 0.5 ~ 0.6mm；氧化亚氮-乙炔燃烧器一般缝长

50mm、宽 0.46mm。单缝燃烧器的缺点是火焰窄，部分辐射可在火焰边缘通过而不被吸收，可使测定灵敏度降低，工作曲线弯曲。三缝燃烧器其缝长约 110mm，宽 0.45mm，它与单缝燃烧器相比，火焰发射较弱，噪声较低，火焰中灵敏区较宽易于对光，缝口不易堵塞，但气体耗量较多。

③ 火焰 原子吸收光谱分析测定的是基态原子，因此所选用的温度要足以使待测元素离解成游离原子，但温度又不能太高，否则基态原子减少，激发态原子增加，电离度增大。

乙炔-空气焰是原子吸收测定中最常用的火焰，该火焰燃烧稳定，重现性好，噪声低，燃烧速度不是很大，温度足够高（ $\pm 2500\text{K}$ ），对大多数元素（约 35 种）有足够高的灵敏度，但它在短波紫外区（小于 230nm）有较大吸收。

乙炔-氧化二氮火焰是以乙炔为燃气，氧化二氮为助燃气火焰，该火焰温度高（ $\pm 3000\text{K}$ ），火焰燃烧速度慢，且具有较强的还原性气氛，所以该火焰能够测定许多易生成稳定氧化物的元素，如 Be、Al、Ti、Zr、Ta、Si、B、V、W、Mo 等难熔金属元素，而这在乙炔-空气火焰中是无法测定的。由于这种火焰所具有的优越性，使火焰原子吸收光谱法进入了一个重要的发展阶段，使火焰法可测定的元素由 30 余种扩大到 70 种左右。但由于火焰温度高，电离影响也相应增大。乙炔-氧化二氮火焰需使用专门的燃烧头，否则会造成回火事故。

此外，还有丙烷-空气焰、氢气-空气焰等，但就实际应用而言主要是乙炔-空气焰和乙炔-氧化二氮焰两种。

根据使用的燃气与助燃气比例的不同，火焰分为贫燃焰，化学计量焰、发亮性焰、富燃焰四种。

贫燃焰是一种燃气较少（燃助比约为 1 : 6），燃烧完全的火焰，火焰温度较高。化学计量焰，燃气较贫燃焰稍多（燃助比约为 1 : 4），火焰层次清晰、稳定，温度较高，可用于许多元素分析。发亮性焰，燃气较上两种火焰更多（燃助比 $> 1 : 4$ ）火焰带黄亮色，层次开始模糊，燃烧不完全，火焰温度较低，且带还原性。富

火焰是燃气最多的一种火焰，有大量燃气未被燃烧，故火焰温度较低且含有 CN、CH 和 C 等，故火焰还原性较强。对于易离解的元素如 Pb、Zn 等，宜采用温度较低的火焰，对于熔点不是很高的金属（如 Ca、Cr、Fe、Mg 等）氧化物宜用化学计量焰；氧化物熔点较高元素如 Al、Ti、Zr 等宜采用富燃焰。

(2) 非火焰原子化器 虽然火焰原子化器简单、普遍、记忆效应小、易于使用，但火焰的原子化效率很低，如普通雾化器的效率仅为 10%~30%，故测定灵敏度受到一定限制。非火焰原子化器是利用电热、阴极溅射，等离子体、激光或冷原子发生器等方法使试样中待元素形成基态自由原子，其原子化效率要比火焰原子化器大数百倍。

高温石墨炉是应用最广泛的非火焰原子化器，它是利用大电流

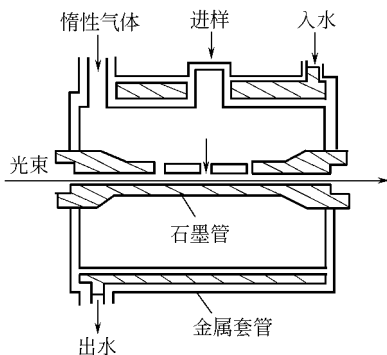


图 2-9 石墨炉原子化器

(400600A) 通过高阻值的石墨器皿时所产生的高温，使置于其中的少量试液或固体试样干燥、灰化、原子化，如图 2-9 所示。

石墨炉由电源、保护气系统、石墨管等三部分组成。试液从中间小孔加入，一般为 5~100 μL ，先通过小电流加热至 100℃ 左右进行干燥，再逐步加温灰化，以除去可能造成

干扰的物质，如溶剂或基体等，最后升温至待测原子所需原子化温度，使其原子化。为防止样品及石墨管氧化，管内通氩气从两端流向管中央，从中心小孔流出。在测量过程中石墨炉体四周通有冷却水，以保护炉体，原子化后，升温除去残渣。

石墨炉原子化器具有如下的主要特点：注入的试样几乎可完全原子化，原子蒸气浓度比火焰法大数百倍；在光路中停留时间较长，故原子化效率高，其检出限比火焰法低 2~3 个数量级；由于石

墨管内无大量氧气存在，且石墨提供大量碳，故还原气氛强，有利于易形成氧化物的元素的原子化；试液用量少（ $5100\mu\text{L}$ ），固体试样可直接原子化；原子化温度可调控，可根据不同元素选择最适宜的温度（最高可达 3400°C ）。但是，石墨炉原子化器装置复杂，操作条件不易控制，测定速度慢，共存化合物干扰比火焰法大，故精密度和准确度比火焰法差，记忆效应也比火焰法严重，且存在较强的背景吸收，必须使用背景校正器。

（3）氢化物原子化器与冷蒸气原子化技术

① 氢化物原子化器 氢化物原子化又称化学原子化，它是利用某些特定元素（As、Sb、Bi、Se、Te、Ge、Pb、Sn、Tl、In）在酸性介质中，在还原剂作用下，生成易挥发和易解离的氢化物，再由载气送入石英管内进行原子化与测定。

目前大多采用在盐酸介质中以 NaBH_4 （或 KBH_4 ）做还原剂的反应体系，氢化物法可将待测元素与基体和试剂分离，因此可克服样品中其他组分干扰，降低检测限。

氢化物原子化器，通常由以下几部分组成。试样及各种反应剂加入系统：由蠕动泵或高位槽完成。氢化物生成系统：使待测元素生成氢化物。气体输送系统：将生成的氢化物用载气带入原子化器。原子化系统：使氢化物在高温下分解为待测元素的基态原子。

目前大多采用以下两种方式实现氢化物原子化：一是将氢化物直接通入火焰中测定，二是将氢化物导入加热的石英管进行原子化。石英管加热常用石英管外绕电阻丝加热，或用火焰加热石英管，使管里的氢化物原子化。

② 冷蒸气原子化技术 由于金属汞能在室温下以原子状态存在，故可将试样中的汞离子用还原剂还原为金属，再由载气将汞蒸气带入样品池进行测定，通常用 SnCl_2 或硼氢化钠作还原剂还原汞离子。

由于汞在 20°C 时的蒸气压为 0.0016MPa ，因此它不需要加热，可直接进行测定，故称冷原子吸收法。

3. 光学系统

本节主要介绍其分光系统即单色器部分。单色器主要由入射狭缝、反射镜、色散元件（常用光栅）和出射狭缝组成，单色器的作用是将被测元素的共振线分离出来。图 2-10 为常见几种光栅单色器光路结构。

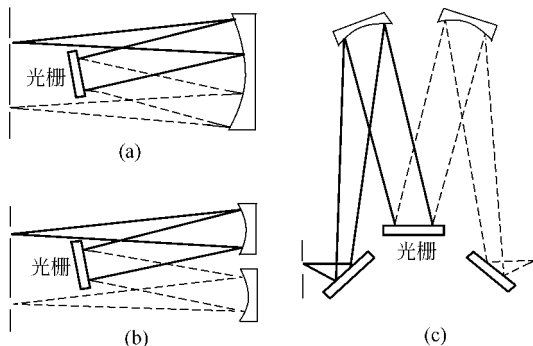


图 2-10 常见几种光栅单色器光路结构

其原理为：从入射狭缝进入的光束经凹面反射镜后，变成平行光束反射至光栅上，再由光栅将光束按不同波长有规律地在空间排列成单色光谱。只要转动光栅位置的角度，便可在出射狭缝上得到不同波长的谱线。

单色器的操作参数主要是光谱通带。单色器有入射狭缝和出射狭缝，其作用是限制谱线通过的宽度，以控制光的能量，提高分辨率，消除光谱干扰。光谱通带是指单色器出射光束波长区间的宽度。单色器将相邻两条谱线分开的能力，不仅和色散元件的色散能力有关，而且还受单色器出射狭缝宽度的制约，因此，光谱通带 (nm) 表示为

$$W = DS$$

式中， W 为单色器光谱通带，nm； D 为色散元件倒线色散率，nm/mm； S 为狭缝宽度，mm。

显然，在光谱通带不变的情况下，单色器的色散性能越强，则

允许采用的狭缝越宽，光能量越大，灵敏度越高。一般说来，若待测元素共振线没有邻近谱线干扰（如碱金属、碱土金属）及连续背景很小时，可以选用较大的光谱通带，这样能使检测信器接受较强的信号，有利于提高信噪比，从而改善检出限。反之，若待测元素具有复杂光谱（如铁、钴、镍以及稀土元素等）或有连续背景，光谱通带则应小一些，否则共振线附近的干扰谱线进入检测器，会导致吸光度值偏低，工作曲线发生弯曲。在具体分析时，光谱通带应通过实验来选定。

由于原子吸收光谱法波长应用范围为 $190 \sim 900\text{nm}$ ，即从砷（ 193.7nm ）到铯（ 852.1nm ），故要求单色器的工作范围必须达到此要求，这主要取决于光栅的性能。光栅是利用光的衍射和干涉现象进行分光的光学元件，其闪耀角直接影响光栅能量的分布。一般光栅在短波能量衰减明显，所以光栅闪耀波长应尽量选在短波，如 300nm 处，以保证短波有较大的能量，以保证其工作范围在 $190 \sim 900\text{nm}$ 之间。如采用两块光栅，或一块双闪耀光栅，则可在短波区和长波区各选一闪耀波长，保证整个工作波段都有较强的能量分布。

4. 检测系统

原子吸收光谱仪的检测系统一般由检测器，放大器和读数显示装置几部分组成。近几十年来，检测系统的发展是非常快的，如背景扣除、对数转换、曲线校直、量程扩展、自动调零和计算机联用等，在自动控制、数据处理、资料存储、显示打印等功能，达到了比较完善的程度。

（1）检测器 目前，原子吸收光谱仪大多采用光电倍增管作为检测器。常用的光电倍增管是能精确测量微弱光辐射的灵敏光电元件，其作用是将经过原子蒸气吸收和单色器分光后的微弱光能转换为电信号，并有不同程度的放大。光电倍增管的工作原理如图2-11所示。

光电倍增管阴极涂有光敏物质（如 Sb-Cs 或 Ag-O-Cs 等），在阴极与阳极之间装有若干个打拿极（次级电子发射极），当两极间

加负高压 ($\pm 1000\text{V}$) 时, 系列电阻使电压依次均匀分布在各打拿极上。当光照射到阴极上时, 释放的光电子被电场加速, 落在第一打拿极上, 放出增加若干倍的二次电子; 二次电子再碰撞到第二个打拿极上, 放出更多的二次电子, 依此类推。阳极最后收到的电子决定于打拿极的多少, 一般为 $9\sim 13$ 个打拿极, 比阴极放出的光电子多至 10^6 倍以上。

光电倍增管的放大倍数与光阴极和打拿极的材料及打拿极的级数有关。

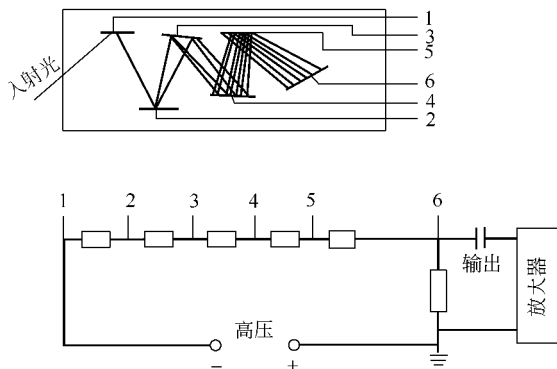


图 2-11 光电倍增管的工作原理

暗电流和粒子噪声是形成光电倍增管噪声的主要原因。在无光照射时, 光阴极和打拿极的热电子发射以及绝缘漏电产生的电流叫暗电流, 并随温度升高而增大。一般用调制光源, 同步检波等手段降低暗电流。

光电倍增管的波长范围及灵敏度取决于光电阴极材料的性质, 不同的光电阴极, 适用于不同的波长范围, 应选用灵敏波长范围大的光电倍增管作检测元件, 如 R456 光电信增管的波长范围为 $190\sim 860\text{nm}$ 。

(2) 放大器 虽然光电倍增管有放大作用, 但其电流仍很小。为了提高测量的灵敏度, 消除待测元素火焰发射的干扰, 需使用交

流放大器。电信号经过放大,即可用读数装置显示出来。

(3) 读数显示装置 在原子吸收光谱中,吸光度与元素的浓度服从朗伯-比尔定律

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = Kc \quad (2-13)$$

因此,必须将测得的透光倒数做对数处理,才能实现检测信号与浓度的线性关系。故需使用对数变换器。信号经对数变换成线性输出后,结合其他手段实现标尺扩展、浓度直读、积分测定、自动调零、曲线校直、自动增益、背景扣除等并与计算机联用,实现自动控制、数据处理、资料存储、显示打印。

5. 常用原子吸收光谱仪类型

按光学系统分类,原子吸收光谱仪主要有以下几类:单道单光束、单道双光束、双道双光束以及具有塞曼效应的仪器。

(1) 单道单光束仪器 单道单光束仪器是出现最早、应用最广泛的一种仪器,它只有一个光源、一个单色器和一个检测器。其特点是结构简单、紧凑、性能较好、价格便宜,可满足一般分析要求。缺点是不能消除光源波动所引起的基线漂移,影响测定的准确度和精密性;分析前光源必须预热 30min 以上,在测量过程中要经常校正零点(如图 2-12)。

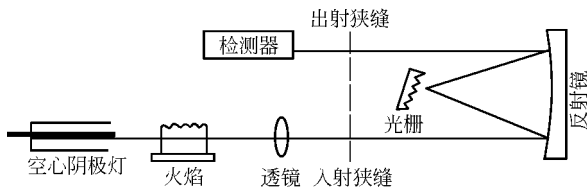


图 2-12 单道单光束原子吸收光谱仪

(2) 单道双光束仪器 单道双光束仪器同样只有一个光源、一个单色器和一个检测器。但是,它通过一个切光器,使光源发出的光周期性地交替通过火焰和绕过火焰,通过火焰的光束为测量光

束, 绕过火焰的光束为参比光束, 这两束光再经一半透半反射镜交替地进入分光系统、检测系统。由于两束光均来自一个光源辐射、检测器测得的信号是对这两种脉冲相互比较的结果, 因此光源漂移都可由参比光束的作用而得到补偿, 故可得到一个稳定的输出信号, 如图 2-13 所示。

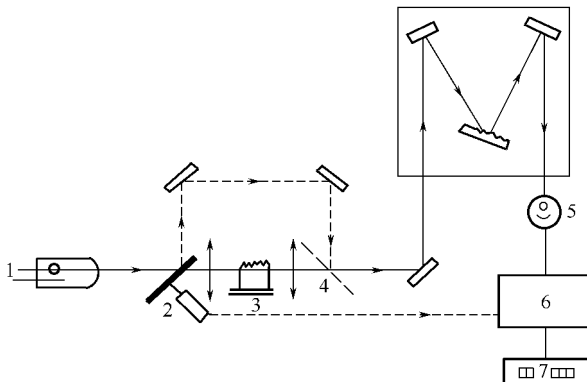


图 2-13 单道双光束原子吸收光谱仪

1—空心阴极灯; 2—切光器; 3—火焰; 4—半透半反射镜;
5—光电倍增管; 6—同步放大器; 7—读数装置

另外, 还有双道双光束 (有两个独立的单色器和检测系统) 以及多道原子吸收光谱仪等, 由于设备复杂、价格昂贵、使用不够广泛, 这里不做介绍。

(3) 塞曼效应仪器 谱线在强磁场作用下, 会发生分裂, 即产生塞曼效应。利用这种效应, 制成了具有塞曼效应的原子吸收光谱仪。从磁场种类来看, 有恒定磁场和交变磁场两种, 从方向上看有横向塞曼和纵向塞曼两种, 利用塞曼效应可扣除背景吸收。

三、分析技术

本节讨论火焰、石墨炉、氢化物及冷蒸气原子吸收光谱的原子化过程、干扰特性及消除方法。

1. 火焰原子吸收分析技术

在火焰原子吸收光谱分析中, 试样的原子化是通过火焰燃烧反应产生的热能实现的。要想达到最佳的原子化效果, 即能否形成更多的基态原子, 尽量减少对原子吸收有干扰的粒子, 如分子、离子、激发态原子的形成, 必须选择合适的火焰类型, 并控制合适的火焰状态, 以达到最佳的原子化效果。因此, 对于火焰来讲必须要有足够高的温度(不能太高, 避免生成大量激发态原子), 有适宜待测元素原子化的氧化还原环境, 火焰稳定、噪声低、背景小、操作方便、经济、安全。此外, 如何正确地选择分析线、灯电流、狭缝宽度以及在测定中如何消除各种干扰等, 对获得一个正确的测定结果来说, 是非常重要的。

(1) 测量条件的选择

① 分析线的选择 一般情况下, 为得到最高的灵敏度, 宜选择主共振线作为分析线。

在分析高浓度试样时, 为避免大量稀释引起误差及减少污染往往采用弱吸收线。

对于 As、Se、Hg 等元素其共振线位于 200nm 以下远紫外区, 因火焰组分对其有明显吸收, 所以宜选用其他谱线。

当谱线存在干扰时, 为避开谱线的干扰可选择次灵敏线。

谱线复杂的元素如镍、钴等, 在灵敏度能满足的条件下, 选择稳定度高的谱线。

② 电流的选择 选用灯电流一般原则是, 在保证有足够强且稳定的光强输出的条件下尽量选用较低的工作电流。灯电流过小, 放电不稳定, 光输出稳定性变差; 灯电流过大, 发射谱线变宽, 灵敏度下降, 校正曲线变弯曲、灯寿命缩短。通常以空心阴极灯上标明的最大电流的 $\frac{1}{2} \sim \frac{2}{3}$ 作为工作电流为宜。

③ 狭缝宽度的选择 前面讲过, 狭缝宽度影响单色器的光谱通带, 进而影响进入检测器中的辐射能量。窄的狭缝, 可提高分辨率, 减少谱线干扰, 但是出射光强度降低(要求相应提高灯电流或

增加检测器增益)使测定灵敏度下降。宽的狭缝,出射光强度增加,检测器增益可减小,有利于提高信噪比,改善稳定性和检测限,但是单色器分辨率会下降,不能分离靠近分析线的其他干扰线及火焰发射的连续背景等,导致吸光度偏低,工作曲线弯曲。原则上,所选择的狭缝宽度是不让干扰谱线进入光谱通带情况下的最大宽度。一般做法是测量吸光度值随狭缝宽度增大的变化,当干扰谱线进入光谱通带时,吸光度值会立即变小,碱金属、碱土金属的谱线简单,可选用较大的狭缝宽度、稀土元素和过渡元素的谱线复杂,要选用较小的狭缝宽度。

④ 火焰条件的选择 火焰条件的选择直接影响元素的原子化效率,进而影响测定的灵敏度和准确度。所谓火焰条件主要指火焰的种类、燃助比及燃烧器高度。

火焰种类的选择方法如下。第一是乙炔-空气焰,它作为目前原子吸收分析中应用最广、最成熟的一种化学火焰,适用于一般中、低温度下能原子化的元素(约35种元素)。此火焰在很宽的波段范围内是完全透明的。但是在小于230nm有明显吸收,所以对分析线在190~230nm波段的元素,应注意其火焰的分子吸收。一种是乙炔-一氧化二氮火焰由于其高达3000℃左右的火焰温度及较强的还原性气氛,故能够测定在乙炔-空气火焰中无法测定的许多易生成稳定氧化物的元素如Be、Al、Ti、Zr、Ta、Si、B、V、W、Mo等难熔金属。但是,由于火焰温度高,电离影响增大,在某些光谱区域会存在较强的分子带状光谱,这些谱带主要由CN、CH、NH、C₂分子及共存元素分子产生。还有一种是氢气-空气火焰因为其温度低(2050℃左右)、背景小、特别是在230nm以下,火焰吸收较少,有利于铅、锌、镉、锡、砷、硒等元素的测定,但这种火焰化学干扰较大。

火焰燃助比的选择方法如下。一种是化学计量火焰,其燃助比符合燃烧反应化学计量。这种火焰温度高、氧化性强、干扰少、背景低、火焰稳定,除碱金属及易生成难离解的单氧化物的元素外,适用于大部分元素的分析。一种是富燃性火焰,其燃助比大于燃烧

反应化学计量。这种火焰温度低于化学计量火焰约 150°C ，燃烧不完全，半分解产物 (CH 、 C_2H 、 C_2 等) 多，为强还原性火焰。火焰的发射及火焰吸收背景均较强。适于易形成单氧化物的元素的测定。还有一种是贫燃火焰，其燃助比小于燃烧反应化学计量。这种火焰温度较低，助燃气充分，燃烧完全，半分解产物少，为氧化性火焰，适用于不易氧化的元素及易于离解的元素的分析，如铜、银、镍、钴、碱金属、部分碱土金属。在实际测定中可通过实验选择适宜的燃助比。即：在固定助燃气（或燃气）的条件下，改变燃气（或助燃气）流量，测量标准溶液在不同流量时的吸光度，绘制吸光度和燃助比的关系曲线，选择吸光度值大，且火焰比较稳定的燃助比。

燃烧器高度及角度的选择：在火焰的不同部位，基态原子浓度的分布是不均匀的，为了提高灵敏度，应使光源发出的光通过火焰中基态原子浓度最高的区域。其方法是，在固定燃助比的条件下，测量标准溶液在不同燃烧器高度时的吸光度，绘制燃烧器高度与吸光度曲线，选择吸光度值大的燃烧器高度。燃烧器的角度决定吸收光程的长度，根据待测元素含量的高低选择合适的吸收光程长度。

(2) 火焰原子化中的干扰及消除 与原子发射光谱相比，原子吸收使用的是锐线光源，测定的是基态原子（被激发的原子可忽略），光谱的谱线干扰很小。但是，物理干扰、化学干扰、电离干扰、光谱干扰、背景干扰仍普遍存在，不能忽视。

① 物理干扰及其消除方法 物理干扰是指试液和标准溶液的物理性质（如表面张力、黏度、密度和蒸气压等）有差异而引起的干扰。黏度的不同影响取样速度；表面张力不同影响形成的雾珠大小；溶剂的蒸气压不同影响溶剂的挥发率和凝聚损失等。这种干扰主要产生在由试样溶液形成气溶胶到火焰的传输过程，所以也称传输干扰。物理干扰是非选择性干扰，对试样中各元素的影响基本上是一致的。

物理干扰的消除方法一般是配制与待测试样具有相似基体组成的标准溶液，尽可能保持试液与标准溶液物理性质一致、测定条件一致。在试样组成未知或无法匹配时，采用标准加入法或稀释法排

除物理干扰。

② 化学干扰 化学干扰是指待测元素与试液中共存元素或火焰成分发生化学反应，从而影响原子化效率的现象。化学干扰是一种选择性干扰，对试样中各种元素的影响各不相同，它由化学反应的特性所决定。化学干扰是原子吸收光谱法的主要干扰。

典型的化学干扰是待测元素与共存物质作用生成难解离的化合物，使参与吸收的基态原子数减少。在火焰中易生成难挥发或难解离的元素有铝、硅、钛和铍等。硫酸盐、磷酸盐、氧化铝对钙的测定的干扰，就是因为它们与钙形成了难挥发的化合物。

化学干扰的消除方法主要有以下几种。

- 利用高温火焰，使用高温火焰可以使某些难离解的化合物离解成基态原子，如磷酸根在高温火焰中不干扰钙的测定。

- 加入释放剂、络合剂或表面活性剂等，加入释放剂使其能与干扰元素形成更稳定的化合物而使待测元素释放出来。络合剂使其能与待测元素形成稳定的、不易离解的络合物，从而避免待测元素生成难解离的稳定化合物，例如磷酸盐对钙的干扰，加入镧或锶后，由于镧或锶与磷酸根结合成更稳定的化合物而将钙释放出来；如果加入 EDTA，EDTA 与钙形成络合物也可抑制磷酸根对钙的干扰；加入 8-羟基喹啉可防止铝对镁的干扰等。表 2-1 为常用的消除干扰试剂。

- 添加过量的干扰元素，使干扰效应达到饱和点，以消除或抑制干扰元素的影响。

- 标准加入法或配制与被测试样组成相似的标准样品来进行测定。

- 利用化学分离法，采用化学分离的方法不仅可以消除干扰，还可以使待测元素富集，提高灵敏度，常用分离方法有萃取法、离子交换法和沉淀法等。

溶剂萃取法是应用最广的方法之一，一般分为两种：一种是萃取待测元素，如微量金属离子在 pH 3~6 的微酸性溶液中与吡咯烷二硫代甲酸铵 (APDC) (或吡咯烷二硫代氨基甲酸铵) 生成疏水性的螯合物，以 4-甲基-2-戊酮萃取，螯合物进入有机相，用原子

吸收光谱法测定有机相中富集后的金属杂质；另一种是萃取共存元素，将共存元素萃取于有机相中并分离，待测元素于水相中喷入火焰，如铁基样品中测定镁时，用 MIBK 从盐酸溶液中萃取除去铁，镁留于水相中，用原子吸收光谱法测定。

表 2-1 常用的消除干扰试剂

试 剂	类型	干 扰 元 素	待测元素
La	释放剂	Al, SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}	Mg, Ca, Sr
Mg	释放剂	Al, SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}	Ca
Sr	释放剂	Al, Be, Fe, Se, NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}	Mg, Ca, Ba
Ba	释放剂	Al, Fe	K, Na, Mg
Ca	释放剂	Al, F, SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-}	Mg, Sr
Sr	释放剂	Al, F	Mg
Mg + HClO_4	释放剂	Al, SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}	Ca
Sr + HClO_4	释放剂	Al, PO_4^{3-} 、 BO_3^{3-}	Mg, Ca, Ba
Pr, Nd	释放剂	Al, PO_4^{3-} 、 BO_3^{3-}	Sr
Y, Nd, Sm	释放剂	Al, PO_4^{3-} 、 BO_3^{3-}	Ca, Sr
Fe	释放剂	SiO_3^{2-}	Cu, Zn
La	释放剂	Al, PO_4^{3-}	Cr
Y	释放剂	Al, BO_3^{3-}	Cr
Ni	释放剂	Al, SiO_3^{2-}	Mg
甘油 + 高氯酸	保护剂	Al	Be
氯化铵	保护剂	Ca, Sr, Ba, PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}	Na, Cr
氯化铵	保护剂	Fe, Mo, W, Mn	Cr
氯化铵	保护剂	Fe, Mo, W, Mn	Mo
氯化铵	保护剂	Al	Be
乙二醇	保护剂	PO_4^{3-}	Ca
甘露醇	保护剂	PO_4^{3-}	Ca
葡萄糖	保护剂	PO_4^{3-}	Ca, Sr
水杨酸	保护剂	Al	Ca
乙酰丙酮	保护剂	Al	Ca
EDTA	络合剂	PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 F^- 、 I^-	Pb
EDTA	络合剂	SiO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 BO_3^{3-} 、Al, Se, Te	Mg, Ca
8-羟基喹啉	络合剂	Al	Mg, Ca
8-羟基喹啉	络合剂	Cu, Co, Ni	Fe
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	络合剂	Al, Fe, Ti	Cr
Na_2SO_4	络合剂	BO_3^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、 F^- 、Mg, Sr, Ba, Y, Zr, V, W, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Al, Zn	Cr

③ 电离干扰及其消除方法 电离电位等于或小于 6 eV 的元素, 在火焰中易发生电离, 使火焰中形成的基态原子电离为正离子和自由电子, 造成基态原子数目减少, 灵敏度降低, 这种干扰对碱金属和碱土金属特别显著。为了克服电离干扰, 可采用两种方法, 一是降低火焰温度, 如碱金属元素在乙炔-空气火焰中显著电离, 在温度较低的氢气-空气火焰中几乎不电离; 其二是加入一定量的消电离剂 (钾、铯等)。这些易电离的元素在火焰中的强烈电离, 将抑制待测元素基态原子的电离作用, 从而使测定结果得到改善。

④ 光谱干扰及其消除方法 光谱干扰是由于光源、原子化器及光谱通带宽度的影响, 使某些不需要的辐射被检测器测量所引起的干扰。

- 来自光源的光谱干扰 当光谱通带内除分析线外, 光源有两条或更多的发射线时, 便会产生光谱干扰。这些发射线可能来自于空心阴极灯充填气体 (氩、氖或氦) 发射的原子线、空心阴极材料中杂质发射的特征谱线 (铜夹杂于银灯中, 钙夹杂于钨灯中)、待测元素产生的非吸收线 ($\text{Sb}217.6\text{nm}$ 共振线附近两条非吸收线 217.9nm 和 217.0nm) 以及某些元素 (如过渡元素) 多重吸收线的干扰。以上光谱干扰可通过另选分析线, 更换空心阴极灯材料以及减小狭缝宽度等方法消除干扰。

- 吸收线重叠干扰 这种干扰来源于样品中的共存元素。当两元素的吸收线波长差小于 0.03nm 时, 可能会引起严重的重叠干扰。在原子吸收光谱法中这种谱线重叠的概率很小, 但个别元素可能产生这种干扰。这时可选择其他吸收线避免重叠干扰, 也可采用化学分离方法除去干扰元素。

⑤ 背景干扰及其消除方法 背景干扰来自于原子化过程中产生的分子吸收和光散射。它使吸光度值增加, 产生正误差。

分子吸收是指在原子化过程中生成的分子对辐射的吸收。分子吸收是带状光谱, 在一定波长范围内形成干扰。不同的化合物有不同的吸收, 属选择性干扰。常见分子吸收有三种。一种是火焰中一些产物或半分解产物如 OH 、 CN 、 CH 、 C 等分子或基团, 可产生

对光源辐射的吸收。如 OH 的分子带为 308.9~330.0nm, 可干扰分析线在此波段的元素。乙炔-空气焰在波长小于 230nm 处有明显吸收。一种是碱金属的卤化物在紫外区有很强的分子吸收, 如 KBr、KI 在 200.0~400.0nm 都有分子吸收带。还有一种是在波长小于 250nm 时, 硫酸和磷酸有很强的吸收。在原子吸收光谱分析中, 常用硝酸和盐酸处理样品, 而不用硫酸或磷酸就是因为这个原因 (硝酸和盐酸分子吸收很小)。

光散射是在原子化过程中形成的固体颗粒使光产生散射, 使光不能完全进入检测系统, 造成透光率减小, 吸光度值增加, 产生正误差。通常波长愈短, 基体浓度愈大, 散射影响愈大。

扣除背景干扰的方法主要六种。

- 火焰成分中 OH、CH、CO 等分子或基团对光的吸收所产生的背景干扰可通过零点调节予以消除。

- 配制与试样基体组成近似的“空白溶液”, 在相同条件下测定其吸收值作为背景吸收值, 然后从待测元素的总吸收值中扣除。也可用与试样溶液有相似组成的标准溶液校正, 或分离产生背景干扰的基体。

- 利用邻近非吸收线扣除背景。当光源发出的分析线既被待测元素基态原子吸收, 又被背景吸收, 而邻近非吸收线只被背景吸收时, 从待测元素的吸光度减去非吸收线测得的吸光度, 其差值即是原子吸收。要求所选的非吸收线一般与分析线在 10nm 以内, 有足够的强度及好的信噪比。所选的非吸收线既可是待测元素本身的, 也可以是其他元素的, 如图 2-14 所示。

- 利用连续光源扣除背景。由于火焰中的分子既吸收锐线光源之辐射又吸收连续光源之辐射, 而原子对这种连续辐射的吸收可以忽略

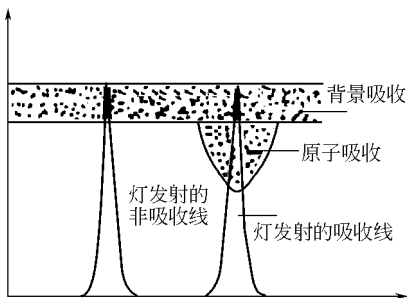


图 2-14 利用非吸收线扣除背景原理

不计, 因此可让元素的空心阴极灯和连续光源 (如氘灯) 辐射, 通过一个由同步马达带动的扇形镜切光器, 交替进入光路, 通过电子测量系统, 就可得到扣除背景的信号。如图 2-15 所示为氘灯校正背景原理。

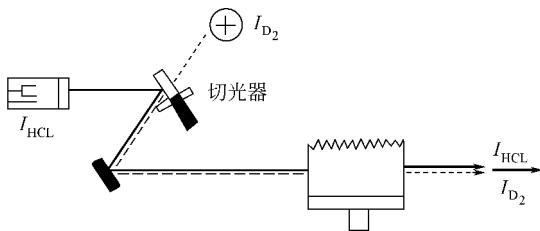


图 2-15 氘灯校正背景原理

- 利用空心阴极灯在大电流情况下产生自吸变宽的原理扣除背景干扰。当空心阴极灯采用低电流测定时, 测定的是原子吸收和背景吸收。然后, 加大电流脉冲使空心阴极灯产生自吸变宽, 这时测得的吸收主要是背景吸收。应用电子线路运算, 即可得到扣除背景的原子吸收信号。

- 利用塞曼效应扣除背景。塞曼效应是指在强磁场作用下, 原子谱线发生分裂的现象。在强磁场下, 原子谱线将分裂为具有不同偏振方向的组分, 利用不同的偏振光来区别被测元素吸收和背景吸收。塞曼效应背景校正法有两类: 磁场加在光源上的光源调制法和磁场加在原子化器上的吸收线调制法, 目前大多采用吸收线调制法。调制方式又分两种: 恒定磁场调制方式和可变磁场调制方式。

恒定磁场调制方式: 将 1T 左右的永久磁场加在原子化器上, 磁场方向与光束垂直, 在强磁场作用下, 吸收线产生塞曼效应, 谱线分裂为 π 和 $\sigma_{\pm}$ 成分。 π 线偏振方向与磁场平行, 波长不变; $\sigma_{\pm}$ 的偏振方向与磁场垂直, 波长分别向长波和短波两个方向偏离。由空心阴极灯发出的光线通过不断旋转的偏振器后, 被分成与磁场平行 ($P_{\parallel}$) 和垂直 ($P_{\perp}$) 的两个线偏振光束, 二者波长相同, 偏振面不同, 交替地通过原子蒸气。当平行于磁场的偏振光 ($P_{\parallel}$) 通

过样品蒸气时，样品蒸气的 π 线与背景均产生吸收（ $\sigma_{\pm}$ 线因偏振面不同，不产生吸收）；当偏振光（ $P_{\perp}$ ）通过样品蒸气时， π 线因偏振面不同，不产生吸收， $\sigma_{\pm}$ 线因发生了频移故产生的吸收可忽略，只有背景产生吸收。因此，通过测量经过原子化器后两种不同偏振光的强度，即可得到样品的真实吸光值。如图 2-16 所示。

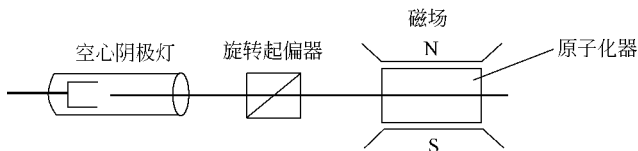


图 2-16 恒定磁场调制方式塞曼效应背景校正光路示意图

可变磁场调制方式：可变磁场调制方式可分为横向塞曼效应和纵向塞曼效应两种。

横向塞曼效应：在原子化器上加一交变电磁场，磁场方向与辐射光束垂直，在光源与原子化器之间加一固定不变的偏振器，使光变成垂直于磁场方向的偏振光。磁场关闭时，吸收线不分裂，偏振光通过原子化器时同时被待测元素原子吸收和背景吸收；磁场开启时，吸收线分裂出的 π 组分因偏振方向与入射光的偏振方向不同，不发生原子吸收，测得的仅有背景吸收。这样，只需测定磁场关闭和开启时通过原子化器的光束强度，就能获得待测元素的净吸光度值。这种方式下，由于偏振作用，只有 50% 的辐射光通过，故有能量损失。

纵向塞曼效应：两个磁极置于原子化器前后两端，磁场方向与辐射光平行，磁极上适当开孔，以使辐射光通过。这种方式下， π 成分从光谱中消失，只能观察 $\sigma_{\pm}$ 成分，故不需要偏振器。因此没有能量损失。

由于火焰原子吸收中背景通常很低，且采用塞曼技术比较困难，如磁铁体积庞大，需要水冷等。故通常在火焰原子吸收中一般采用连续光源校正即可。塞曼效应大多用在石墨炉原子化器上，因为石墨炉与塞曼磁铁组合无太大困难，磁铁体积无需很大，石墨管

不是连续加热，辐射热较低，磁铁无需水冷。且真正的背景吸收及其校正问题发生在石墨炉技术中。

2. 石墨炉原子吸收分析技术

在石墨炉原子吸收光谱分析中，试样的原子化是在石墨管中完成的。当一定体积或重量的试样加到石墨管中后，经过程序升温或斜坡升温，完成干燥、灰化阶段，在待测元素原子化之前，除去部分共存组分（共存组分分离得越完全越好，使之在原子化时产生的干扰越小），再升温经过原子化阶段和热除残阶段，完成整个测定过程。由于石墨炉中原子化在惰性气体中进行，且有灼热碳的还原性，所以石墨炉中的还原气氛能促进原子化。

（1）升温程序的设计和参数选择 石墨炉原子化法采用程序升温的方式来完成整个原子化过程。根据不同的待测元素、不同的基体、不同的仪器设备，设计不同的升温程序。通常包括四个阶段，即干燥、灰化、原子化、热除残。

① 干燥阶段 将液体试样中的溶剂蒸发掉。干燥温度一般应略高于样品中液态组分的沸点（起始温度应略低于溶剂沸点温度，避免试样液滴飞溅）。如稀的水溶液样品，干燥温度约 $100 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 。干燥时间视样品体积而定，一般为 $10 \sim 60\text{s}$ 。

② 灰化阶段 破坏试样中有机质及易挥发成分，在不损失待测成分的情况下，尽量除去基体成分。灰化温度和时间应通过实验确定。当试样中基体比待测元素易挥发时，可通过灰化阶段除去基体；当试样中基体比待测元素难挥发即更稳定时，可通过加入基体改进剂使基体变得易挥发，或使待测元素变得更稳定；此外还可通过背景校正技术消除基体的干扰。

③ 原子化阶段 试样中待测元素在此阶段离解成基态原子。不同试样原子化温度不同，即使同一种元素，样品不同，原子化温度也有差异。样品的最佳原子化温度一般通过实验来确定，即通过绘制原子吸收值对温度的曲线，其最大吸收值处的原子化温度即是最佳原子化温度。在吸光度值相同的情况下可选低一些的原化温度，以延长石墨管的寿命。原子化时间也可通过实验来确定（在完

全原子化的前提下, 时间越短越好。) 通常情况下原子化温度一般在 $1800\sim 2600^{\circ}\text{C}$ 之间, 时间 $5\sim 10\text{s}$ 。

④ 热除残阶段 用高于原子化阶段的温度除去样品在石墨管中的残留物, 消除记忆效应。

⑤ 保护气的种类和流量 为了防止石墨管被空气氧化, 石墨炉装置均装有保护气装置。通常用氩气作保护气, 它对测定不产生干扰。保护气流量的选择根据分析试样的性质, 被测元素灵敏度及稳定性来确定。通常易挥发元素宜用小气流, 以得到较高灵敏度; 难挥发元素可适当增大气流, 以延长石墨管寿命。在原子化阶段, 一般采用停气方式, 防止自由原子的扩散, 增加原子在石墨管内的停留时间, 提高灵敏度。

(2) 测定中常用技术

① 石墨管 石墨管作为石墨炉原子化器的核心, 其作用毋庸置疑。它的好坏直接影响测定结果的准确性和可靠性。常用石墨管的种类有: 普通石墨管、热解涂层石墨管、衬钽石墨管、平台石墨管、横向加热石墨管等。

普通石墨管由普通石墨制成, 升华点低, 易氧化, 一般限于分析原子化温度低于 2700°C 的元素, 且使用寿命短。由于热的气体能自由地通过普通石墨管壁的孔隙, 普通石墨管内易生成难熔金属碳化物, 并引起试液及原子蒸气的渗透, 温度较高时表面碳飞散引起光散射产生背景吸收。为了解决这些问题, 可将普通石墨管涂上有机的热解产物热解石墨碳, 形成一层致密坚硬抗渗透耐氧化的热解石墨层, 制成热解涂层石墨管。该石墨管耐高温、升华点高、抗氧化和抗化学腐蚀, 对分析高温元素特别有利。另外, 还可用一些易形成碳化物的元素 (如 Ta、Zr、W、La、Mo、Si、Ti、V、B、Hf、Y 等) 的溶液处理石墨管表面, 使之生成更难熔的碳化物。这种石墨管可使待测元素不与石墨管壁直接接触, 避免生成难熔金属碳化物, 提高测定的灵敏度, 延长使用寿命。衬钽石墨管是在普通石墨管中衬入卷成金属管的高纯金属钽片, 中间开一小孔, 便于加样。这样也可避免样品溶液在石墨管壁的渗透, 消除记忆效

应。但这种石墨管允许温度太低（小于 2500°C ），只适宜于低温元素的测定。

以上几种石墨管都有一个缺点，就是试样直接加在冷的石墨管管壁，当加热管端使之原子化时，试样蒸发后所处温度环境无论在时间和空间上都没有达到平衡，将会产生大量的干扰。针对这种情况，发展了石墨炉平台技术。即在石墨管中央放置一个石墨平台，将样品放在平台上，当石墨炉升温时，首先管壁被加热，然后管壁的热辐射再将平台加热，平台的热量使样品再完成干燥、灰化、原子化。这种平台石墨管在时间上给管内提供了近似等温的气氛，减轻或消除了因温度不平衡使基体产生的物理及化学干扰。

平台石墨管虽然在时间上提供了近似等温气氛，但是不能在根本上改变管内存在的非等温区域，管端与中心仍存在较大温差，仍存在较大理化变异，从而产生干扰。而横向加热石墨原子化器，从管侧加热，管内含半圆同心弧形平台，与整管浑成一体，使试样的蒸发、原子化、几乎全靠辐射热，温区均匀分布，实现了时间与空间等温的理想环境。这种原子化器使样品得到了一个温度场均一的原子化空间，基体影响大大削弱，原子化温度普遍降低，特别是为实现纵向塞曼校正提供了条件。

② 干扰及其消除方法 在石墨炉原子吸收分析中同样会遇到火焰原子吸收中的那些干扰，而且干扰程度更为严重。通常有化学干扰、物理干扰和背景干扰。

化学干扰就是指待测元素与共存元素、石墨管等在室温或升温过程中生成易挥发或极难挥发的化合物，造成待测元素的挥发损失或原子化不完全。物理干扰是指样品与标样物理性质差异造成挥发速度不同产生的干扰。背景干扰则是在原子化阶段高浓度基体挥发出的气态分子、盐微粒等引起的分子吸收以及光散射。

由此可见，消除干扰的办法就是尽量去除基体。具体措施有如下几种。

- 在干燥和灰化阶段采用斜坡升温方式，在不损失待测元素的前提下，尽量提高灰化温度。

• 在待测元素热预处理时损失或形成碳化物、夹杂化合物等原子化不完全时加入基体改进剂。如有较高浓度如氯化物、高氯酸样品中, 镉、铅、锌等元素能形成气态金属氯化物, 在原子化前部分逸失; 碱土金属的氯化物能引起待测元素在热预处理阶段损失等。消除这类干扰的主要方法是加入基体改进剂, 即将一种高浓度的试剂, 通常为无机盐加到样品和参比溶液中, 使基体形成易挥发物在原子化前驱除; 或降低待测元素的挥发性, 防止灰化过程中损失; 某些情况下, 一种试剂可达到上述两种作用。基体改进剂一般有以下作用: 使基体形成易挥发的化合物; 使基体形成难离解的化合物; 使待测元素形成易分解的化合物; 使待测元素形成热稳定的化合物或合金; 形成强还原环境(有机改进剂)以及改善基体的物理性质。

③ 当采用最好的灰化条件, 加上基体改进剂, 仍然存在基体干扰时, 通常需要背景校正器。

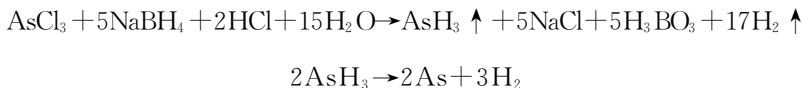
对大多数连续光源背景校正器来说, 由于测量背景信号与测量总吸光度之间存在时间差, 如果背景信号变化太快, 每次测量的背景衰减可能会与总吸光度中包含的背景吸收不同, 从而引起误差, 因此塞曼效应背景校正是石墨炉扣背景的最佳选择。但是对于塞曼效应背景校正法来说, 磁场施加在原子化器上, 吸收线分裂的 σ 组分的宽度随待测元素的浓度的增加而增大, 达到某一浓度之后, 吸收线的 σ 组分和 π 组分会相互重叠, 这时 σ 组分也能吸收平行于磁场方向的偏振光, 即在测量背景吸收时, 也测量了部分原子吸收信号, 造成了浓度增加而吸光度值下降的现象, 或称为浓度反转, 同一吸光度对应有两个不同的浓度值, 校准曲线弯曲而出现极大值。

在实际分析中还可采用如下方式克服基体影响, 如降低试样量, 增大内气流, 更换分析线, 改变石墨管类型及测量方式运用标准加入法等。

3. 氢化物及冷蒸气原子吸收分析技术

(1) 氢化物的产生及其原子化的影响因素及消除方法 氢化物原子化法是指 As、Sb、Bi、Se、Te、Ge、Pb、Sn、Tl、In 等元素在酸介质中被还原成极易挥发和解离的氢化物(如 AsH_3 、

SnH₄、BiH₃ 等), 再由载气送入石英管内进行原子化测定的方法。
如砷化物在盐酸介质中的氢化反应



因此, 酸、还原剂、还原反应、共存离子、待测离子的价态、载气等都能影响该法的测定。

① 酸及酸度的影响 对于氢化物的形成, 酸及酸度的选择是一个重要条件。在较低的酸度下, 酸的影响一般很小 (氢氟酸在低浓度时有干扰)。但是, 酸度太低的溶液中某些共存的金属离子可能产生干扰, 而且在低酸度下, 容易产生固态氢化物或泡沫状氢的衍生物, 干扰测定。酸浓度太高时, 盐酸、硝酸、硫酸可产生抑制信号的干扰。因此分析中应选择能与硼氢化钠进行快速、均匀并且定量反应的最低酸度, 且一般以盐酸作反应介质, 硝酸介质往往会引起负干扰。对大多数元素而言, 酸度选择 0.5mol/L 左右的盐酸介质较适宜。酸度对铅和锡的影响更显著, 它们一般在缓冲剂溶液中测定 (铅需在氧化剂存在下测定, 锡在约 1% 的酸度下测定)。

② 还原剂溶液浓度的影响 早期氢化物的还原剂常常使反应不完全, 氢化物产率不高。NaBH₄(KBH₄) 因其较强的还原能力使氢化物技术有了突飞猛进的发展, 但是 NaBH₄(KBH₄) 作为还原剂, 其浓度要求很严, 一般控制在 0.5%~4% 之间, 由于其溶液不稳定, 故溶液中应含 0.1%~1% 的 NaOH。NaBH₄(KBH₄) 浓度太低时反应不完全, 浓度太高时由于产生大量的氢气, 回使灵敏度下降。

③ 共存离子的影响 某些金属元素如第Ⅷ和第ⅠB族的元素对氢化物的形成干扰较大。如镍和铂可吸收大量的氢, 还能捕集和分解氢化物; 铜可以与硒化氢生成不溶性的硒化铜; 这些金属离子还能被硼氢化物还原成金属而以沉淀形式析出, 从而捕获待测元素的氢化物。为了克服这些干扰, 可适当提高硼氢化钠的用量和酸的用量 (或使用混合酸), 以防止生成沉淀, 或者加一些

消除干扰的试剂如 8-羟基喹啉、EDTA、硫脲、L-半胱氨酸等掩蔽干扰元素。

④ 待测元素价态及形态的影响 多数情况下，都采用将高价态还原到低价态再进行氢化物测定，这是因为大多数元素低价态灵敏度比高价态高得多。常用还原剂是碘化钾和抗坏血酸的混合物，或碘化钾的强酸性溶液。锗、锡、铅元素的氧化态对灵敏度影响较小。多数情况下，待测元素的形态须以无机形态存在，否则必须对样品进行消解。不推荐用干灰化手段处理样品，因其可能导致待测元素的损失。

⑤ 载气及载气流量的影响 载气的作用是将氢化物载入原子化器，防止待测元素被空气氧化成难溶的金属氧化物，保持管内气流和温度平衡，冲洗反应系统，常用氩气或氮气作载气。流量大小对分析有一些影响，如流量太大，则氢化物被稀释；流量太小，系统不易冲洗干净，易产生记忆效应。一般流量控制在 $0.5 \sim 1.0 \text{ L/min}$ 为宜。

(2) 冷蒸气原子化技术 由于环境科学、生命科学的迅速发展，痕量汞的测定成为极为重要的分析项目，汞是惟一能在室温下以原子状态存在的金属元素，因此可在室温下，通过加入还原剂还原汞离子，直接用原子吸收光谱仪进行测定。汞在样品中必须以无机形态出现，否则需要进行消解，通常用酸进行消解。因为汞的挥发性很强，不宜用干灰化处理样品，否则会造成回收率很差。

分析汞的基本原理是加入还原剂后，试样中的汞化物被还原为金属汞蒸气，在样品溶液中通入载气，将汞导入置于原子吸收光谱仪的光路上，长为 30 cm 的石英池内，在室温下直接由原子吸收光谱仪测定。

采用的还原剂可选用氯化亚锡或 NaBH_4 。如样品中含有其他可氢化的元素如 As、Se 等，宜采用氯化亚锡作还原剂，因该还原剂只对汞起作用，可减少其他元素干扰。稀汞溶液不稳定，因此所有溶液应加 5% 硝酸和 5% 盐酸或每升溶液中加 2 mL 20% 的重铬酸钾（1+1 的硝酸中）。每天应制备新鲜的标液。

采用汞齐化技术可对汞进行分离富集。即用化学法或电解法,使汞从溶液中沉积在铜或金等金属上。例如用金网来收集汞蒸气,然后迅速将金网加热到 $500\sim 700^{\circ}\text{C}$,则可得到一个高而锐的吸收信号,可使灵敏度提高一个数量级。由于空气中汞浓度普遍较高,因此,对于纳克级以下的测定来说,必须考虑空气空白值的校正。

第二节 电感耦合等离子体原子发射光谱分析

电感耦合等离子体原子发射光谱(简称 ICP-AES),是以 ICP 等离子炬作为激发光源,使样品中各成分的原子被激发并发射出特征谱线的光,再根据特征谱线的波长和强度来确定样品中所含的化学元素及其含量的一门分析技术。其快速、准确、灵敏度高、线性范围宽及可同时检测多元素的优点使 ICP-AES 技术发展迅速,已成为最重要的现代测试技术之一,广泛用于化学、物理、生物、医药、冶金、地质、农业、材料科学等领域,用于环境检测方面的报道也越来越多。

一、原子光谱基本理论

1. 电子的跃迁

原子光谱是原子内部运动的一种客观反映,其产生与原子结构密切相关。大家知道,原子由原子核和核外绕行电子组成,原子核及电子均处于不停运动中,在一定条件下,具有一定能量(处于一定的能级)。当从外界吸收能量时,原子的外层电子由低能级 E_1 跃至高能级 E_2 ,这一过程称为激发,受激后的电子处于激发态。由于电子在激发态的能量较高,很不稳定,会自发地直接或经中间能级返回低能级。两态之间的能量差等于发射和吸收一个光子所具有的能量 $\Delta E = E_2 - E_1$,当 $E_2 > E_1$ 时,电子由高能级向低能级迁移,产生发射光谱。由 Bohr 理论

$$\Delta E = h\nu = h \frac{C}{\lambda} \quad (2-14)$$

式中, ν 、 C 和 λ 分别表示辐射出来的电磁波的频率、波数和波长, h 为普朗克常数。由此公式可知, 光谱线波长取决于参加辐射跃迁的高低能级的能级差。

2. 激发能和电离能

气态自由原子和离子的外层电子由基态跃迁到激发态所需要的能量称为激发能。从原子能级图可知, 原子可以被激发到不同的高能级, 各个能级都有固定的能量。激发能最低的能级, ΔE 很小, 电子跃迁的概率最大。核外电子从第一激发态返回到基态时所发射的谱线称为第一共振线, 在元素中经常是最强的谱线, 通常就是光谱分析的灵敏线和分析线。

电离能是指从气态中性原子基态最低能级移去电子至电离状态所需的能量。移去一个电子所需的能量称为第一电离能, 移去二个、三个电子所需要的能量分别称为第二、三电离能。激发能和电离能的高低是原子、离子结构的固有特征, 是衡量元素激发难易程度和谱线灵敏度及波长位置的重要标志, 其高低取决于原子和离子外围电子与原子核间作用力的大小。通常按原子的一次电离能的大小把原子粗略地分为易激发易电离的元素、中等激发中等电离的元素和难激发难电离的元素, 如图 2-17 所示。

原子发射光谱就是研究试样气态原子或离子被激发后外层电子辐射跃迁(退激)所发射的特征辐射能。发射谱线的信号强弱与待测物浓度之间具有线性关系, 即根据不同光谱组成或强度分布情况进行定性或定量分析。

二、仪器装置

本节着重讨论以电感耦合等离子炬(ICP)作为激发光源的原子发射光谱仪。ICP 光电光谱仪由 ICP 激发光源、分光系统和数据处理系统组成。其构成框图如图 2-18 所示。

仪器的基本原理是, 样品在进样系统中成雾状气溶胶后, 由载气引入到 ICP 火炬中激发, 产生元素特征谱线的原子光谱, 经分光系统分光并由光电转换器变为电信号, 送入数据系统处理后输出结果。

Li Be Na Mg K Ca Ru Sr Cs Ba (Fr) Ra																Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Y Zr Nb Mo (Tc) Ru Rh Pd Ag Cd La-Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg																B C N O F Ne Al Si P S Cl Ar Ga Ge As Se Br Kr In Sn Sb Te I Xe Tl Pb Bi (Po) (At) (Rn)																H He	
易激发电离元素(第一电离能小于6.11eV)																中等激发电离元素(第一电离能6.11~8.5eV)																难激发电离元素(第一电离能大于8.5eV)																	

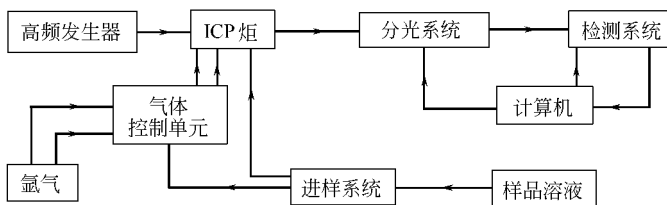


图 2-18 ICP 光谱仪的方框图

1. ICP 光源

ICP 光源装置包括射频发生器、等离子炬管、进样系统三部分。

① 射频发生器 射频发生器一般设计参数频率有 27.12MHz 和 40MHz 两种，输出功率 0.7~2.0kW，用于 ICP 仪器上的射频发生器主要有自激振荡和晶体振荡两种。其作用是将高频电源提供给工作线圈，把能量耦合给炬管内的的工作气体，维持等离子体的稳定放电。

② 炬管 ICP 炬管是维持 ICP 稳定放电的关键部件，ICP 炬管由三层同心石英管组成，外管为等离子气，中管为辅助气，内管是载气。炬管的结构对等离子炬的稳定性、工作气体消耗量、功率消耗、操作的方便程度及分析性能有很大的影响。理想的炬管应该是点火容易、炬焰稳定、气体消耗量小、样品气溶胶易于注入等离子体内。

ICP 光谱仪炬焰有水平式（端式）和垂直式两种观测类型，通常说的等离子光谱仪为垂直观测方式。水平式采用尾焰切割方式轴向观测，其灵敏度比垂直型高，检出限低 4~10 倍，甚至可达 10~30 倍，可达到 10^{-9} 级。水平式等离子体光谱检测限更低的原因在于低背景发射以及分析试样在激发区的停留时间相对较长，其不足之处是基体的影响比垂直式略大，线性范围不如垂直式宽。现在已有集水平和垂直型优点为一体的双向观测型等离子体光谱仪，采用两套光路接收信号，可同时获取痕量和常量数据。

等离子体的工作气体多数采用氩气，这是因为氩气不与样品中的元素形成化合物，易点燃，放电稳定。引入炬管内的三股氩气（等离子气、辅助气、载气）流量由气体流量计控制。

③ 进样系统 ICP 一般采用气动雾化进样，样品溶液由毛细管通过蠕动泵匀速提升进入雾化器，在雾化室成为细微的雾状气溶胶，由载气送入炬管 ICP 光源。

ICP 雾化器有气动雾化器和超声雾化器两种：常用的气动雾化器主要有同心型和交叉型两种结构，采用固定式结构，具有雾化效率较高、记忆效应小，雾化稳定性好，耐酸等优点；超声雾化器是用超声波振动的空化作用把溶液雾化成气溶胶，其装置比气动雾化器复杂。超声雾化器所产生的气溶胶雾滴更均匀，雾化效率提高 10 倍，如果样品基体不复杂的话，超声雾化器具有的检出限要比气动雾化器好一个数量级；如果有干扰，例如背景漂移或光谱重叠，则这些效应亦以同样的程度增加，另外超声雾化器的记忆效应较大，稳定性还有待进一步提高。

雾化器雾化产生的气溶胶在雾化室一部分被载气带入离子体放电区，大部分大雾滴由雾室底部的废液管排出。常用的雾化室有筒形、梨形和旋流型三种。

另外还有氢化物发生雾化进样，增加一台氢化物发生器，泵入还原液（ NaBH_4 ），在雾化器中与样品溶液一起雾化，进入雾化器，生成相应的氢化物，以气溶胶的形式一起进入炬管被激发。这种雾化进样适用于一些可生成挥发性氢化物的元素测定。

④ ICP 光源的特性 ICP 的形成过程就是气体的电离过程，其形成需要具备三个形成条件，即高频磁场、工作气体和维持气体稳定放电的石英炬管。ICP 形成过程大致如下：当高频电流通过围绕在石英管上部的感应线圈时，磁力线在石英管内形成椭圆形的闭合回路，同时在石英管内产生一个高频电磁场，使部分气体电离产生大量电子。由于高频磁场的作用，电子和离子在电场中被加速的同时，与气体分子反复碰撞，进一步引起更多的气体分子电离，此过程像雪崩似的连续进行，又由于强大的电流产生的高热又将气体

加热, 从而形成火炬状的等离子体。高频能量通过负载线圈耦合到等离子体, 而使放电维持不灭。导电的气体在高频电流的趋肤作用下(趋肤效应指高频电流通过导体时, 越接近导体表面处的电流密度越大)会形成一个与感应线圈同心的涡流区, 即具有中心通道的环状结构。样品由中心通道导入等离子体, 进行蒸发、原子化和激发。ICP 火焰按观测高度大致分为三个区: 第一区在感应线圈附近, 温度高达 10^4 K, 具有很强连续光谱, 光谱分析应避开这一区域; 第二区分析区, 在负载线圈以上 $12\sim 18$ mm 左右, 是分析物原子化、激发和辐射的主要区域, 测定信噪比最高, 是 ICP 分析区; 而第三区是尾焰区, 温度较低, 通常不用。

2. ICP 光谱仪分光系统

ICP 光谱仪分光系统包括入射狭缝、反射镜、光栅、出射狭缝、检测器等, 其排列结构因仪器型号不同而异。工作过程大概为, 由光源发出的光通过透镜和入射狭缝、进入分光器投射到反射镜上, 成平行光入射到光栅上, 分光衍射或聚焦到出射狭缝, 通过检测器检测, 最后把信号传给计算机进行数据处理。

三、ICP-AES 仪器类型

ICP 光谱仪从 20 世纪 70 年代中期问世以来, 随着科学技术的逐步发展, 电子元件集成块化、计算机智能化, 数据处理和图像显示的完善使越来越多的分析工作者首先选择 ICP-AES 作为无机元素分析仪器。ICP 光谱仪主要有三种类型, 主要区别在于分光系统结构不同。

1. 多通道 ICP 光谱仪

这类仪器采用帕邢郎格(Paschen-Runge)分光装置(如图 2-19), 在这类仪器中, 入射狭缝、凹面光栅, 出射狭缝都固定在 Rowland 圆上, 因而谱线也在 Rowland 圆上。凹面光栅的曲率半径即为 Rowland 圆直径。在这时, 按照准确的波长位置装有一系列的通道, 每个通道包括了滤光片、折射板、出射狭缝和光电倍增管各一个。滤光片是为了减少杂散光消除二级谱线干扰, 出射狭缝前的折射板可微调每个元素的波长位置使谱线对准出射狭缝。为了

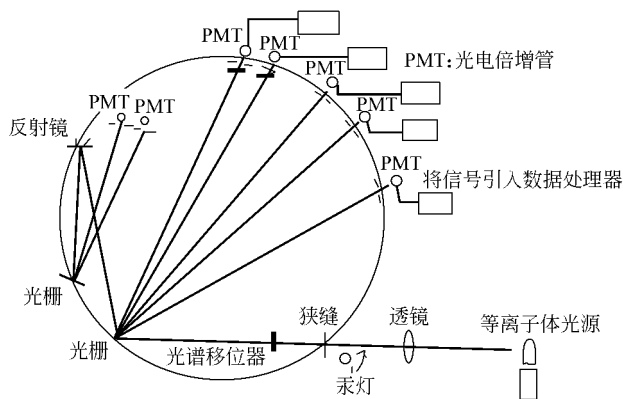


图 2-19 Paschen-Runge 分光装置

提高分辨率，常使用刻线较多（如 2400 条/mm）凹面全息光栅做色散元件。而波长范围为 190~500nm，如果需要应用 500nm 以上波长，可附加一个小型分光系统接收等离子发射的光。安装在入射狭缝后面的折射板是同时对所有波长进行微调的装置。这类仪器的分光系统大都设计在真空密封及恒温环境中，以减少温度漂移及避免空气对紫外谱线的吸收。多通道光谱仪一般安装 20~40 个通道，最多可达 60 个通道。多个出射狭缝，多个光电倍增管同时测量多条谱线。多通道 ICP 光谱仪测定速度快，分析精度高，适合测试任务固定、样品量大的单位。但存在所测元素受通道限制、无法重新选择波长的问题。

2. 扫描型光谱仪

其光学系统见图 2-20，扫描型光谱仪分光系统所用的单色仪有 Czerny-Turner 型或 Ebert 型两种，主要由平面光栅和反射镜组成，后面连接出射狭缝和光电倍增管。靠光栅转动来选择出现在出射狭缝的波长。计算机操作控制的步进马达或电磁光栅驱动使光栅转动到所选的波长位置附近，由一侧向另一侧进行扫描，得到波峰的位置和强度，并可标出波峰下的光谱背景，此后按元素的波长顺序快速地扫描，根据出现的特征谱线的波长做定性分析，对每一个

待测元素可选择最佳条件和最佳波长进行定量分析。

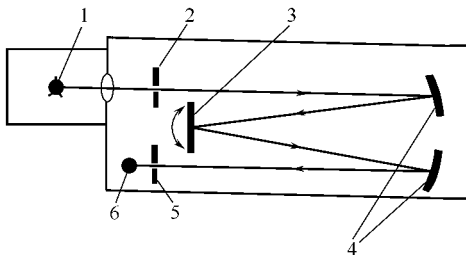


图 2-20 扫描单色仪的光学系统

1—ICP；2—入射狭缝；3—光栅；4—反射镜；
5—出射狭缝；6—光电倍增管

扫描型 ICP 光谱仪具有灵活、快速而价廉的优点。可方便地选择同一元素的不同谱线，适合分析任务变化大的样品。但由于分析速度较慢，分析精度较差的缺点，加上全谱直读价位调低，使扫描型光谱仪在市场的占有率减少。

3. 全谱直读型 ICP 光谱仪

多通道光谱仪和扫描型光谱仪都是用光栅做色散元件，用光电倍增管为光电检测元件。20 世纪 90 年代初期，美国几家公司先后推出全谱直读型 ICP 光谱仪。将中阶梯光栅加石英棱镜分光技术和固体检测器（CCD 或 CID）技术应用到 ICP 光谱仪上，集 ICP 多道的快速和单道扫描的灵活优点为一体，使原子光谱技术上上了一个新台阶。

中阶梯光栅是双单色器，具有很高的色散率和高光通量。中阶梯光栅经与棱镜交叉色散后能给出面积较小、兼有较大波长范围和高分辨率及低杂散光的二维光谱。

检测器采用新一代光电转换器——固态成像器件，目前用于全谱直读光谱仪中的有高效率、低噪声电荷注入检测器（CID）和电荷耦合检测器（CCD），是以半导体硅片为基材的集成电路式的光电检测器。这类仪器能同时测定许多谱线强度和背景强度，可进行背景校正，可对数据、谱图重新进行处理。分析灵敏度比光电倍增

管高数倍，与传统的光电倍增管检测相比，CCD 和 CID 固体检测器具有很高的光电效应和量子效率，在低温（如 -38°C ）下暗电流很小，可提供全波长范围的全谱连续覆盖，分析性能和检测速度远优于扫描型 ICP 光谱仪和多通道 ICP 光谱仪。近几年来，全谱直读型 ICP 光谱仪为大多数购买 ICP 光谱仪单位首选。

四、分析技术

1. 灵敏度和检测限

在 IUPAC 命名规则中，检测限分仪器检测限和方法检测限两类，灵敏度被定义为标准曲线的斜率，并用 S 表示（ $S = \Delta I / \Delta c$ ），它指检测信号对浓度的响应程度。当浓度变化很小，检测信号变化很大时，则灵敏度高。通常，灵敏度高的元素，检测限也较好。

大于零且肯定能检出的最小浓度，称为一种分析方法的检测限，它是评价一种方法或一种仪器的重要指标。ICP-AES 法通常定义 3 倍空白的标准偏差（ 3σ ）所对应的浓度为检测限，其中，空白值的测定次数不应小于 10 次。检测限分两类：仪器检测限表征仪器的检测能力；方法检测限指在某种试样基体中分析元素的检测能力。因此，在不同基体样品中元素的检测限有差异。

2. 精密度

精密度代表同一实验条件下重复测量数据的离散程度。

3. ICP-AES 测定环境样品的主要优点

- ① 多数元素有较低的检测限 $10 \sim 100 \mu\text{g/L}$ 。
- ② 等离子炬比较稳定，分析精密度好，分析浓度为检测限 $10 \sim 100$ 倍时， $\text{RSD} < 2\%$ 。
- ③ 线性范围宽。测定元素的工作曲线的线性范围可达到 3~5 个数量级。
- ④ 基体干扰小。ICP 是一种高温激发光源，光源能量密度高，特殊的激发环境-通道效应和激发机理，使 ICP 光源具有基体效应小的优点。
- ⑤ 多元素同时测定，操作方便，测定速度快。可测元素范围

宽，周期表中大多数元素都能用 ICP 光谱法分析。

⑥ 与其他技术联用。与氢化物发生进样技术结合 (HG-ICP-AES)，可以大大提高能生成氢化物元素的灵敏度，检测限可降低 2~3 个数量级。与高效液相色谱联用 (HPLC-ICP-AES) 能进行元素化学形态分析。

与 AAS 分析方法比较，ICP-AES 的第 3 和第 5 项优点明显优于 AAS。当分析同一个样品中浓度相差较大的多个元素时，AAS 需要稀释并逐个地测定，而 ICP 可一次完成，快速又省力。另外，ICP 可测元素范围比 AAS 大，对一些高温下难原子化的元素和非金属元素如 Be、Nb、Ta、Ti、Zr、Y、Mo、B、P、V、W 以及稀土元素等 AAS 难检测的元素可以用 ICP 光谱法检测。

4. ICP-AES 干扰及校正

ICP-AES 测定环境样品的干扰主要为背景干扰（基体干扰）和光谱干扰。ICP-AES 光源的化学干扰和电离干扰都较小，可不考虑。

(1) 背景干扰 背景干扰是指连续发射形成的带状光谱叠加在分析线上而构成的干扰，其来源主要有：电子-离子复合辐射、分子辐射、杂散光的影响等。一些环境样品如土壤样品中，K、Na、Ca、Mg 等主体元素的浓度较高，引入 ICP 时由于它们的谱线强度很大而引起杂散光，使整个背景水平提高（或降低）而影响分析结果，可采取以下一些措施进行背景校正。

① 根据谱线轮廓图合理扣除背景 ICP-AES 仪器具有选择背景位置进行扣除的功能，可根据元素谱线背景轮廓图在所测谱线的两边（左侧或右侧）适当位置合理地扣除背景，通过计算机进行数据处理，得到所测元素的净强度（总强度-背景强度）。这样可以在一定程度上降低或消除光谱背景的影响。但对于背景十分复杂的样品，用这种方法并不都得到理想的效果，有些元素校正后误差可能增大。

② 标准加入法 标准加入法是消除样品基体干扰的有效方法之一。只需将样品溶液平行取若干份，分别加入不同浓度标准溶液

(其中一份加标为 0)，定容至相同体积，就可通过仪器直接测出待测元素浓度。这种方法比较烦琐，要求取样量和加标量准确，只适合单个样品检测。

③ 基体匹配法 在标样与试样之间进行基体浓度的匹配来消除基体影响，即在标准溶液中加入与样品主体元素含量一致的元素，采用此方法的前提是了解基体的组成和含量，要求加入的基体元素具有高纯度。

④ 在灵敏度满足要求的情况下，合理地稀释样品降低基体浓度也是减少背景干扰的一种方法。

(2) 光谱干扰 光谱干扰分三种情况：分析线和干扰线完全重叠，两条线的波长 (λ) 非常相近而不能分开；分析线与干扰线部分重叠；分析线介于两条弱基体线之间。ICP-AES 在分析中可直接通过分析线轮廓谱图了解干扰情况，以确定校正方法。

① 选择其他分析谱线进行分析 ICP-AES 光谱分析遇到严重的光谱干扰时，最好的解决途径是选择另外的谱线来分析（顺序扫描型和全谱直读型光谱仪都可同时选择多条谱线供选择）。在确定微量元素的波长时，要选择那些不受主成分干扰的谱线，这样对微量元素之间的相互影响可忽略。一般来说，在 ICP-AES 分析时，元素可选择的谱线很多，全谱光谱仪可同时测定一个元素的多条谱线，选择另外的谱线来避开光谱干扰的办法行之有效（虽然灵敏度会受影响）。但仍然有几个元素可选择的谱线十分有限，干扰有时不能避免。

② 干扰系数校正法 通过测定干扰元素、标准溶液在待测元素谱线位置处的强度，求出单位浓度干扰元素的干扰量（干扰系数），再计算出应予扣除的干扰线影响的浓度值，可以对谱线进行校正。例如，测定含 Mg 量较高溶液中的微量 Al 时，用 Mg 标准溶液 ($1000\mu\text{g/mL}$) 在 Al 的波长 309.271nm 得到的浓度 c_i ，得到 Mg 对 Al 的干扰系数： $K_i = c_i/1000$ ，再测得该波长处样品中 Mg 的浓度 $c_{\text{Al}+i}$ ，同时在 Mg 的波长处测得样品中 Mg 的浓度 c_{Mg} ，则样品中 Al 浓度为： $c_{\text{Al}} = c_{\text{Al}+i} - K_i c_{\text{Mg}}$ 。干扰系数一般只需要输入分

析程序,便可直接得出校正后的结果。干扰系数校正法适合基体成分明确,而且干扰元素浓度与它对分析元素贡献的浓度是成正比的情况,它是一种直观的近似的方法。当基体成分复杂时,某些干扰元素对待测元素产生干扰的同时,自身又受到其他干扰元素的干扰,采用干扰系数法势必产生误差。

化学分离、富集方法效果明显,并可提高元素的检测能力。如萃取分离海水除去碱金属元素,树脂分离测定土壤中稀土元素。

上面只介绍了传统的干扰校正方法。现在已有导数光谱法、模式曲线分辨法、偏最小二乘法等用于 ICP-AES 中光谱干扰校正的报道。

五、ICP-AES 在环境分析中的应用

环境样品包括水(天然水、废水、污水)样、生物样品、土壤、烟尘、垃圾、沉积物、淤泥及煤灰等。正常受严重污染的环境样品,由于感兴趣的元素含量水平很高,正好位于 ICP-AES 常规分析范围内,检测不会有任何问题。随着 ICP 仪器技术日趋完善,检出限和灵敏度已大为提高,ICP 可测定环境样品中微量元素数目已超过 AAS 分析法,加上 ICP-AES 多元素同时测定的优势,对于环境调查起到了很大的作用,ICP-AES 在环境分析中的应用日渐广泛起来。

氢化物发生 ICP-AES 连续进样技术(HG-ICP-AES)已被广泛用于环境分析中,元素周期表上第Ⅳ,Ⅴ,Ⅵ主族中的元素 Ge、As、Pb、Sn、Sb、Bi、Se 和 Te 在一定条件下可以与还原剂(NaBH_4 或 KBH_4)形成氢化物。其物理/化学性质有两个特点:①有很低的沸点,在常温下为气体;②有较低的离解能,遇热易发生分解。因此,一旦氢化物形成,即可将这些元素从复杂的基体中分离出来,达到降低干扰和富集的双重目的。HG-ICP-AES 有以下特点:①检出限比常规气动雾化低(10~50)倍;②干扰元素的影响降低,可形成氢化物的待测元素之间的气相干扰可以忽略。

进行氢化物发生 ICP 分析要对反应介质、酸度、还原剂浓度

及仪器的工作参数做最佳化选择。表 2-2 中综合了有关文献报道的氢化物发生的条件。

表 2-2 氢化物发生的条件

元素	酸浓度 /(mol/L)	NaBH ₄ 浓度	NaBH ₄ 流速 /(mL/min)	试液流速 /(mL/min)	载气流速 /(mL/min)
As、Sb、Se	1.0 HCl	1% (0.1mol/L NaOH)	3.0	6.2	0.8
As	2.0HCl	15% (0.5%NaOH)	4.0	13.6	1.6
As、Sb、Bi、 Se、Te	5.0HCl	1% (0.1mol/L NaOH)	4.5	9.2	0.8
Se	2.0HCl	1.5% (6%NaOH)	5.0	170	—
As、Sb、Bi、 Ge、Pb、Se	15%HCl-10% H ₂ SO ₄	5% (0.5% NaOH)	1.0	—	0.25

(HG-ICP-AES) 法同样可以测定痕量汞, 这个反应里汞离子或它的有机化合物被 NaBH₄ 还原为易挥发的单质, 从体系中分离出来, 进入等离子体测定, 方法的检出限可达到亚纳克/克级。还可进行元素 As (Ⅲ、Ⅴ) Sb (Ⅳ、Ⅵ) Sb (Ⅲ、Ⅴ) 价态和形态分析。

常规氢化物发生条件测定痕量铅时, 由于形成的氢化物不稳定, 其转化率不足, 因此检出限很差, 须采用预氧化的办法, 即加入适量的氧化剂, 将铅由低价氧化为高价 (亚稳态的四价); 再与硼氢化钠反应, 生成相应的高价铅氢化物。用这种办法能使氢化物的生成率提高到 64% 以上。氧化剂的选择方面, 采用 H₂O₂、K₂Cr₂O₇、Na₂S₂O₈ 等均有报道。

1. 水分析中应用

水中物质成分分析是环境调查的主要项目之一, 国内外关于 ICP-AES 用于水分析的报道最多。ICP 光谱法的分析能力在许多方面与水的分析要求十分一致, 天然水 (如河水、湖水、井水、自来水) 中很多元素含量都很低, 常见元素如钠、钾、钙、镁、锶、铁、铝等可用 ICP-AES 直接测定, 元素间的干扰也微不足道, 一些其他方法测定不易测定的元素如硫、磷、硼和硅用 ICP-AES 则容易分析。

水样的处理相对较简单，在直接测定天然水样时，只需加入少量酸进行稳定；混浊水样加少量酸在电炉上煮沸几分钟过滤后测定；含悬浮物和有机质较多的水样则需加 HNO_3 和 HClO_4 消解蒸至近干，用 HNO_3 溶解残渣，再定容后测定。天然水中很多元素的含量都非常低，在选择测量方法时，一定要重视检测限问题。对于低于检出限的元素，可利用某些处理技术，如蒸发、溶剂萃取、共沉淀和离子交换等，对于砷、铅、硒、锑、铋、汞等易挥发痕量元素，可采用氢化物发生 ICP 光谱法测定。废水、污水中所含元素比较高，多数在 ICP 测定范围内，有时甚至需要稀释，同时还要考虑高含量元素的干扰。

ICP-AES 以其操作简便、测定快速、相对干扰较少等特点受到世界各国环境监测人员的重视，美国 EPA、日本 JIS 都把 ICP-AES 列为标准方法系列。表 2-3 列出了我国颁布的水质分析标准方法中 30 个元素的测定方法的检测限，与 ICP 光谱仪的检出限（JY-Ultima ICP 光谱仪一次进样）对照，除 Hg 外，ICP 对所有元素的检测限都比标准方法的检测限低得多。

表 2-3 水质分析标准方法和检测限

元素	国标编号	国标方法	检测限/ $(\mu\text{g/L})$	ICP 光谱仪检测限/ $(\mu\text{g/L})$
Ag	GB 11907—89	火焰 AAS	10.0	0.60
Al	GB 8538—89	分光光度	20.0	0.20
As	GB 7485—87	分光光度	7.0	1.2
B	GB 8538—87	分光光度	20.0	0.30
Ba	GB 8538—87	石墨炉 AAS	0.13	0.02
Be	GB 8538—87	分光光度	0.2	0.05
Br	GB 8538—87	分光光度	50.0	2.6
Ca	GB 11905—89	火焰 AAS	200	0.03
Cd	GB 7471—89	石墨炉 AAS	0.0	0.09
Cl	GB 11896—89	分光光度	1000	200
Co	GB 8538—87	火焰 AAS	10.0	0.21
Cr	GB 7466—87	分光光度	40.0	0.15
Cu	GB 7474—87	分光光度	10.0	0.18
Fe	GB 11911—89	火焰 AAS	30.0	0.19

续表

元素	国标编号	国标方法	检测限/($\mu\text{g/L}$)	ICP 光谱仪检测限/($\mu\text{g/L}$)
Hg	GB 7468	冷原子吸收	0.05	1.2
K	GB 11904—89	火焰 AAS	50	0.80
Li	GB 8538—87	火焰 AAS	20	0.50
Mg	GB 11905—89	火焰 AAS	2.0	0.01
Mn	GB 11911—89	火焰 AAS	10.0	0.05
Mo	GB 8538—87	分光光度	0.0	0.19
Na	GB 11904—89	火焰 AAS	10.9	0.30
Ni	GB 11910—89	分光光度	50.0	0.30
P	GB 11893—89	分光光度	10.0	1.5
Pb	GB 7470—87	分光光度	10.0	1.5
Sb	SL 92—94	分光光度	5.0	1.5
Se	GB 11902—89	分光光度	0.25	0.09
Si	GB 8538—87	分光光度	40	1.5
Sr	GB 8538—87	火焰 AAS	50	0.03
V	GB 8538—87	分光光度	1.0	0.19
Zn	GB 7472—87	火焰 AAS	5.0	0.15

因此用 ICP 光谱仪可建立一个方法，一次进样就可以完成全部水质分析标准方法中规定的各种元素的测定。虽然不同水样所含元素及含量各不相同，但各元素含量总和大都小于 1g/L ，它们在 ICP 光源激发过程中互相影响小，检测量都在仪器测定的线性范围内。

2. 大气污染分析

利用 ICP-AES 分析大气微粒物的应用在国外报道较多，我国在这领域也时有文章发表。大多数无机污染物在释放进入大气时趋向于形成非挥发性微粒，很多元素的挥发性化合物或多或少有被颗粒物强烈吸附的趋势。例如二氧化硫吸附在碳质颗粒上。利用大容量取样器通过滤膜过滤器采样，过滤器可以从大量空气中预富集需要分析的物质。取出滤膜片，用酸溶解收集颗粒物后用 ICP 光谱仪检测。EPA 建议用 HCl-HNO_3 超声波提取处理大气颗粒物，ICP-AES 和 AAS 测定 48 个元素，其中

AAS 难以测定的元素如 Nb、Ta、Zr、P、Pd、Pt、W 等首选用 ICP-AES 测定。

3. 土壤、生物样品及沉积物、淤泥、工业烟尘、煤灰粉分析

随着我国环境法的完善及国民环境意识的增强，环境分析任务会越来越重。ICP-AES 的多元素同时快速分析特长非常适合环境调查的大量样品的分析。ICP 光谱分析宽的线性范围，基体干扰少及多元素同时测定的优点，使 ICP-AES 用于生物、土壤、沉积物等环境样品的应用最多。

在调查各种工业过程和人类活动对环境的影响时，需要分析土壤、粮食、蔬菜、人体及动物组织、血、尿、人发等样品中的基本元素或有毒痕量元素以及对沉积物、淤泥、工业烟尘、煤灰粉等环境样品做调查研究。用 ICP-AES 研究这些样品的报道很多，前处理方法与 AAS 分析法相同，通常用 ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$)、($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) 或 ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$) 分解试样。很多环境样品中有机质比较高，通常先加浓 HNO_3 加盖浸泡，并适当低温加热预分解，再加 HF 和 HClO_4 充分破坏有机质并使样品溶解完全，在有油脂类存在时更为重要。进行微量元素分析时，为防止易挥发元素损失及污染，采用聚四氟加压溶样罐，密闭加热溶解或密闭罐微波消化法分解处理样品，可得到满意的结果。分析这类样品时，可选用相应的国家标准物质对照分析，如进行茶叶、牛肝、人发的对照样品测试，以校正基体干扰和检查方法的准确性。根据检测要求，一些环境样品可考虑不分解硅酸盐，因此可不用 HF ，只用 HNO_3 和 HClO_4 来分解，使主要的基本物质不溶解，这样溶液的 TDS 低，基本元素的干扰小，有利于 ICP-AES 测定。这类样品中经常含有 K、Na、Mg、Al、P、Fe 等主量元素，对它们的测定，可稀释至仪器标准曲线最佳区域内。测试其他微量元素时除根据仪器检出限来确定样品溶液浓度（元素浓度至少大于 3~5 倍检出限才能测定）外，还需考虑这些共存主体元素的基体影响和光谱干扰。

日本在土壤环境标准制定时，有 Se、Pb 和 As 等 15 个项目，

特别设立了浸出液（将土壤和 10 倍的水混合，将污染物浸出）标准，除铜外规定了 24 种污染物的浓度。土壤样经自然风干，粉碎、并过 2mm 筛。浸提剂为纯水，用 HCl 调 pH 值至 5.8~6.3。将土壤样（g）和浸提剂（mL）按重量体积比以 10% 相混合，并使混合液在 500 mL 以上，放在振荡器上 20℃，常压（101.325kPa）下，以 200 次/min 且振幅为 4~5cm 连续振荡 6h。将振荡后的样品静置 10~30min，以 3000r/min 离心分离 20min 后，上层清液用 0.45μm 膜滤器过滤，取定量滤液进行测定。

第三节 荧光光度法

每种物质分子中都具有一系列紧密相隔的电子能级，而每个电子能级中又包含一系列的振动能级和转动能级。当分子吸收能量（电能、热能、光能或化学能等）后可跃迁到激发态电子能级。分子在激发态是不稳定的，它很快跃迁到基态电子能级。在跃迁回到基态的过程中将多余的能量以光子形式辐射出来，这种现象称为“发光”。当分子所吸收的能量为某一波长的光能时，产生的这种发光现象就称为荧光或磷光。荧光光度法就是利用这种再发射的荧光的特性和强度来对荧光物质进行定性和定量分析的。

荧光光度法的突出优点是灵敏度高，选择性好，其测定下限比一般分光光度法低 24 个数量级。但是由于只有有限数量的化合物能产生荧光，故其应用受到限制。

一、基本原理

1. 分子荧光的发生过程

绝大多数有机分子在基态时是单重态。即：分子内同一轨道中的两个电子必须具有相反的旋转方向（自旋配对），自旋量子数的代数和 $s=0$ ，分子态的多重性为 $M=2s+1=1$ ，用 s 表示。若分子吸收能量后，电子自旋方向不变，即分子处在激发单重态。如果在跃迁到高能级的过程中伴随着电子自旋方向的改变，则分子便具有两个不配对的电子，这时 $s=1$ ， $M=2s+1=3$ ，

即分子处在激发的三重态，用 T 表示。用 s_0 , s_1 , s_2 分别表示分子的基态，第一和第二激发单重态； T_1 、 T_2 分别表示分子的第一和第二激发三重态。根据洪特规则，平行自旋比配对自旋稳定，因此，三重激发态能级比相应单重激发态能量略低。当分子在基态吸收光能后，可以跃迁至第一激发态（或更高激发态）的任一振动能级，由于其不稳定，便通过各种去激发过程回到基态，这些过程是先通过振动弛豫、内部转移、系间跨越、外部转移等非辐射跃迁到达最低激发态单（或三）重态的最低振动能层上，然后以产生荧光或磷光的辐射跃迁方式回到基态，如图 2-21 所示。

各种跃迁方式发生的可能性及其程度，既和物质分子结构有关，也和激发时的物理和化学环境等因素有关。

(1) 振动弛豫 在同一电子能级内，激发态分子以热的形式将能量传递给周围的分子，自己从高振动能级层转至低振动能级层。如 s_1 , s_2 内部各振动能级层之间的跃迁。产生振动弛豫的时间为 10^{-12} s 数量级。

(2) 内转换 当两个电子能级的振动能层间有重叠时，可能发生电子由高能级能层向低能级能层的非辐射跃迁。如从 s_2 的低能层过渡到 s_1 的高能层； T_2 的低能层过渡到 T_1 的高能层，再经过振动弛豫，跃迁到低激发态的最低的振动能层，内转移过程在 $10^{-13} \sim 10^{-11}$ s 时间内发生。

(3) 外转换 激发态分子通过与溶剂或溶质分子间的相互作用产生去激发，从而使荧光或磷光减弱或消失，称为外转换，或称“熄灭”或“猝灭”。

(4) 系间跨越 如果两个不同多重态的电子能级中振动能层有较大重叠时，可能发生它们之间的一种无辐射跃迁，如 s_1 能层到 T_1 能层的跃迁。

(5) 荧光发射 处在单重态的最低振动能层上的分子以发光的形式回到基态的过程称为荧光发射。其去激发过程约 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ s。荧光的特征波长 (λ'_2) 比分子吸收的特征波长 (λ_1 或 λ_2) 都长，这是因为荧光发射之前，各种非辐射跃迁产生了能

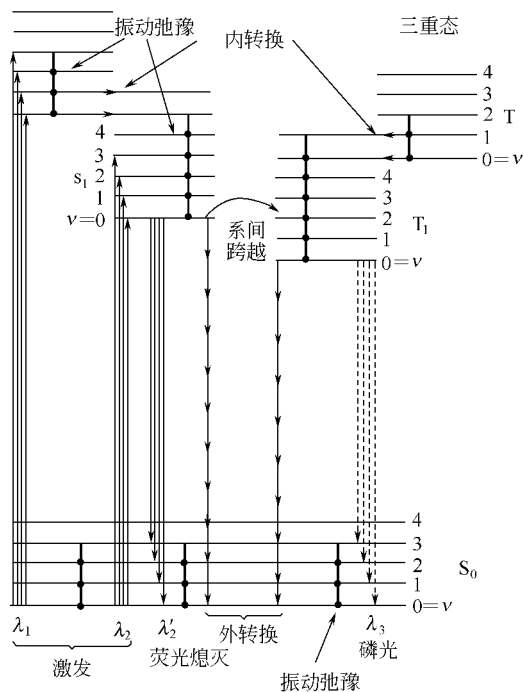


图 2-21 荧光光谱辐射跃迁

量的损失所致。

(6) 磷光发射 到达激发三重态的最低振动能层，在不存在其他过程竞争的条件下，将跃迁至基态而产生磷光，其过程约 $10^{-4} \sim 10\text{s}$ 。

荧光和磷光的根本区别是：荧光是由激发单重态最低振动能层跃迁到基态的各振动能层的光辐射，而磷光是由激发三重态的最低振动能层跃迁到基态的各振动能层所产生的光辐射。发生磷光的时间较发生荧光所需时间更长。

2. 激发光谱与荧光光谱

荧光是光致发光。通常是荧光物质在紫外光或波长较短的可见光激发下产生荧光。可通过激发光谱曲线来选择最合适的激发波

长：将激发荧光的光源通过单色器分光，并测定每一波长激发光所发射荧光强度，以荧光强度对激发光波长作图，便可得到荧光物质的激发光谱。荧光强度最大所对应的激发波长即为最适宜的激发波长。激发波长固定在最强激发波长后，用另一单色器将发出的荧光分光，记录每个波长的荧光强度，以荧光强度对波长作图便得到荧光光谱（见图 2-22）。

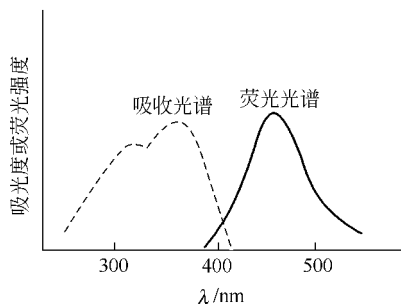


图 2-22 荧光光谱和吸收光谱

荧光最大激发波长和所发射的最强荧光波长是鉴定物质的依据，也是定量测定时最灵敏的条件。

3. 荧光光谱的特性

(1) 斯托克斯位移 由于激发分子在去激发的过程中无辐射跃迁的概率大，从而损失了部分能量，因此，激发光和发射光之间存在能量的减小，荧光波长常常大于激发光的波长。

(2) 荧光光谱的形状和激发光波长无关 分子吸收不同能量的光子后可以从基态跃迁到不同能级的激发态。而荧光的产生是由第一电子激发态的最低振动能级层开始的。从较高能级直接跃迁到基态的概率很小，大多通过各种无辐射跃迁回到第一激发态的最低振动能层。因此，产生的荧光光谱和激发波长无关。

(3) 镜像对称 吸收光谱反映的是第一电子激发态的能层分布情况；而荧光光谱反映的是基态能层的分布情况，而基态中能层的分布和第一电子激发态中的能层分布是相类似的，所以荧光光谱的形状与吸收光谱十分相似。又因为在相当于由基态中最低振动能层跃迁到第一电子激发态各振动能层而显示的吸收峰中，第一电子激发态中振动能层越高，则两者能级之差愈大，即吸收峰波长愈短；与此相反，在相应于由第一电子激发态最低振动能层降落到基态的各振动能层而显示的荧光峰中，基态的振动能层越高，则两个能级

的差距愈小，即荧光波长愈长。所以前后两者不但形状相似而且互为镜像。

实验证明，只有很少一些物质能够发出荧光。发出荧光必须具备以下条件：其一，该物质的分子必须具备与所照射的光线相同频率；其二，吸收了与其本身特征频率相同的能量之后的分子，必须具有高的荧光效率，如果荧光效率很低，它就不能发出荧光。通常最强且最有用的荧光多为具有较低能量差的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的。因此几乎所有对分析化学有用的荧光体系都含有一个以上的芳香基团，即都含有共轭 π 键体系，共轭体系越大， π 键电子非定域（即流动性）越大，越容易被激发，荧光也越容易发生，荧光强度也较强。在脂肪族和脂环族中，除了少数高共轭体系外，能产生荧光的物质极少。能发荧光的纯无机物有限，它们在荧光分析中应用也不多。金属离子的分析应用主要是利用有机配位体与金属离子形成荧光络合物而进行的，所用配位体多为芳香族，而且芳环上往往含有两个可与金属离子形成螯合物的基团，如： $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{array}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\equiv\text{N}$ 、 $-\text{SH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 等。

4. 荧光强度与溶液浓度的关系

从以上讨论知道，荧光强度 F 与吸收的光能 I_a 及荧光效率 Φ 有关

$$F = \Phi K I_a \quad (2-15)$$

式中， K 为与荧光物质、介质、入射光波长、荧光波长等因素有关的常数。

从吸光过程看，根据朗伯比耳定律

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon bc} \quad (2-16)$$

式中， I_0 为入射光强度， I 为透射光强度， c 为溶液中荧光物质浓度， b 为液层厚度， ϵ 为摩尔吸光系数。

因此

$$\begin{aligned}
 F &= \Phi K(I_0 - I) \\
 &= \Phi K(I_0 - I_0 10^{-\epsilon bc}) \\
 &= \Phi K I_0 (1 - 10^{-\epsilon bc}) \\
 &= \Phi K I_0 (1 - e^{-2.3\epsilon bc})
 \end{aligned}$$

对 $e^{-2.3\epsilon bc}$ 进行级数展开, 则

$$e^{-2.3\epsilon bc} = 1 + \frac{(-2.3\epsilon bc)}{1!} + \frac{(-2.3\epsilon bc)^2}{2!} + \frac{(-2.3\epsilon bc)^3}{3!} + \dots$$

在低浓度时, 即溶液很稀时, 投射到样品上被吸收的激发光不到 2% 时, $\epsilon bc \leq 0.05$, 上式第二项后的各项可以忽略不计。于是

$$\begin{aligned}
 F &= K\Phi I_0 [1 - (1 - 2.3\epsilon bc)] \\
 &= K\Phi I_0 \times 2.3\epsilon bc \\
 &= K'c
 \end{aligned} \tag{2-17}$$

上式即荧光光度法定量分析的基本关系式。此关系式只限于极稀溶液, 对于较浓的溶液, 其吸光度超过 0.05 时, 荧光强度与浓度的线性关系将发生偏离。这是由于浓度过高时, 使荧光物质分子之间以及荧光物质分子同溶剂分子之间的碰撞增加, 导致无辐射去活增加而发生自熄灭。

二、仪器结构

分子荧光分析仪的种类很多, 从简单的滤光片荧光计到复杂的精密的荧光分光光度计。随着荧光分析新技术的发展, 新型荧光分析仪也不断出现, 但光路布置基本不变。即发射光路与接收光路垂直, 便于在与透射光的垂直方向观测荧光, 避免入射光的干扰。分子荧光分析仪的基本部件包括激发光源、样品液槽、单色器和检测器 (见图 2-23)。

1. 激发光源

荧光分光光度计一般采用较强的激发光源, 如氙灯或汞蒸气

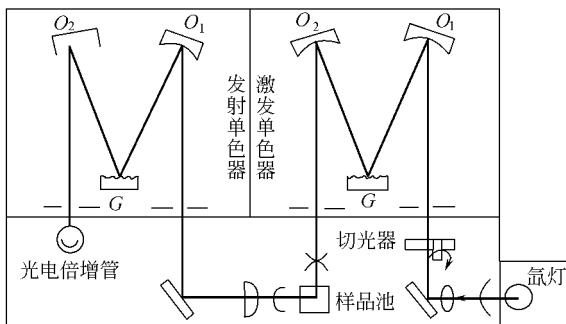


图 2-23 荧光分析仪光学系统

灯。表 2-4 为常用的几种常用激发光源。

表 2-4 几种常用的激发光源

灯 类 型	发射的谱线/nm
高压汞蒸气灯	365、398、405、436、546、579、690、734
低压汞蒸气灯	253.7
氙灯	250~700(峰值约 470nm)
氙灯	220~450
卤钨灯	300~700

2. 样品液槽

测定荧光的样品液槽通常用石英材料制成，为避免光的散射，其形状以长方形为宜。测低温荧光时，在石英样品槽外套一个装有液氮的透明石英真空瓶以降低温度。

3. 单色器

与紫外可见分光光度计不同的是，荧光分光光度计有两个单色器：激发单色器和荧光发射单色器。激发单色器放在光源和样品液槽之间，根据样品激发的需要，调节激发单色器的狭缝，选择合适的激发波长。荧光发射单色器放在样品液槽和检测器之间，滤去激发光所发生的反射光、溶剂的散射光及溶液中杂质所发生的荧光，让试液中待测荧光物质所发生的荧光通过，并照射于检测器上。现

代商品荧光分光光度计多采用光栅单色器。

4. 检测器

荧光分光光度计采用光电倍增管作为检测器检测样液发出的荧光。

三、分析技术

荧光分析法分为直接测定法和间接测定法。由于不少芳香族化合物和生物物质具有天然荧光，因此，可直接测定其荧光强度以测定其浓度。但是，对大多数有机化合物和绝大多数的无机化合物来说，它们不发荧光或荧光产率很低，无法直接测定，需要寻找间接测定的方法。常用的间接方法有以下三种。

① 利用试剂将非荧光物质转化为荧光物质，然后进行测定，此类配合物的荧光强度随金属离子的原子质量增加而减弱，吸收峰和发射峰相应地向长波方向移动。

② 荧光猝灭法，即非荧光分析物质能使某种荧光物质的荧光猝灭，可通过测量荧光化合物的荧光强度下降，间接测定该分析物质，一些金属离子（如 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} ）可和碱性配位体（如吡啶、 α ， α' -联吡啶等）生成配合阳离子。这些配合阳离子和阴离子荧光染料缔合，使原来的荧光试剂猝灭。例如曙红会发荧光，它与 Ag^- 菲啉配合阳离子缔合成三元配合物质，荧光猝灭。

③ 敏化荧光法，使用一种称为敏化剂的物质吸收激发光，然后将激发能传递给分析物质发出荧光。

1. 定性分析

荧光定性分析与紫外可见吸收光谱法相似。定性时，一般都是将实验测得样品的荧光激发光谱和荧光发射光谱与标准荧光光谱图进行比较来鉴定样品成分。

2. 定量分析

定量分析时，一般以激发光谱最大峰值波长为激发光波长，以荧光发射光谱最大峰值波长为发射波长，测定其荧光发射强度。

（1）工作曲线法 原则上荧光强度的读数都应扣除空白溶液的荧光强度。在实验中，一般采用溶剂作空白，当试剂被荧光杂质沾

污, 则应采用试剂空白。如果试样中的基体或沾污物的干扰不能通过光谱方法加以消除, 就必须采用化学或物理分离方法。

测定时, 将标准物质经过和样品相同的处理后, 配成一系列标准溶液, 以系列中某一标准溶液为基准, 将空白溶液的荧光强度读数调至 0%, 将该标准溶液的荧光强度读数调至 100% 或 50%, 然后测定系列中其他标准溶液的荧光强度, 绘制工作曲线, 在相同条件测定试液的荧光强度, 从工作曲线上求出试液中荧光物质的含量。重复测定时, 需采用同一基准溶液校正仪器。

(2) 比例法 在待测溶液的荧光强度与其浓度成线性的范围内, 可直接用比例法定量。

如: 标准溶液浓度为 c_s , 测其荧光强度为 F_s ; 同条件下测定试液荧光强度为 F_x 。则有

$$F_s = K\Phi I_0 \epsilon b c_s$$

$$F_x = K\Phi I_0 \epsilon b c_x$$

因为 Φ 、 ϵ 、 b 均相同, 故

$$\frac{F_s}{F_x} = \frac{c_s}{c_x} \quad c_s = c_x \frac{F_s}{F_x} \quad (2-18)$$

(3) 其他分析方法

荧光分析方法中还可采用解方程组分析法或多波长法进行多组分测定。如果混合物中各组分的荧光峰相互之间无显著干扰, 则可分别在不同波长下测定各组分的荧光强度。从而直接测定各组分浓度。如果各组分荧光光谱相互重叠, 可利用其加和性, 在适宜各波长处, 测定混合物的荧光强度, 列出方程组, 求解得到各组分含量。另外, 还可以采用电子技术获得荧光导数光谱来进行分析测定, 其他分析方法还包括时间分辨荧光分析、相分辨荧光分析、同步荧光分析、三维荧光光谱分析、荧光偏振分析等。

3. 影响荧光强度的因素

(1) 溶剂的影响 如果荧光物质中含有孤对非键电子, 则溶剂的极性将影响其荧光强度和荧光峰的波长, 溶剂极性增加, 使荧光强度增大, 峰位红移。例如, 8-羟基喹啉分子中的 N 原子含有孤

对非键电子，它在四氯化碳、氯仿、丙酮和乙腈溶剂中，随着溶剂的极性增加，荧光强度增大，荧光峰位红移。

如果荧光物质本身有极性，则极性溶剂将影响荧光物质分子的偶极矩。例如苯胺萘磺酸类化合物在戊醇、丁醇、丙醇、乙醇和甲醇溶剂中，随着醇的极性增加，荧光强度减小，荧光峰位蓝移。

如果溶剂和荧光分子产生化合作用，荧光的峰位及强度都会发生变化。例如，在萘胺的乙醇溶液中加入 HCl，由于生成萘胺盐酸盐， $-\text{NH}_3\text{Cl}$ 基对萘环的影响远远小于 $-\text{NH}_2$ 基，因此，荧光光谱将发生明显的改变。

(2) 溶液 pH 值的影响 对于含有酸性或碱性官能团的芳香族化合物，溶液 pH 值的改变对荧光强度有显著影响。有些荧光物质在离子状态下无荧光，有的却相反。也有在两种情况下虽然都有荧光，但荧光光谱不同。如苯酚，在 pH1 溶液中，荧光强度最强，在 pH13 溶液中就不发生荧光，它表明未离解的苯酚分子可发生荧光，而酚盐离子却不发生荧光。

对于金属离子同有机试剂形成的发光配合物，随着溶液 pH 值的改变，将导致配合物组成发生变化，从而影响其荧光性质。如镓与 2,2-二羟基偶氮苯在 pH 3~4 的溶液中形成 1:1 的配合物，能发出荧光；而在 pH 6~7 的溶液中则形成 1:2 的配合物，无荧光。

(3) 温度的影响 荧光物质随着温度的降低，荧光强度增加；温度升高，荧光强度降低。这是由于温度上升将导致分子内部能量的变化，增加分子间碰撞次数从而消耗能量。故温度上升将导致荧光强度下降。在低温状态时，溶剂的黏度增大，荧光分子及溶剂分子热运动减小，碰撞概率减小，从而使荧光强度增强。低温荧光分析技术已成为荧光分析的重要手段。现代新型仪器为增加荧光物质强度，都配有降温装置。

(4) 激发时间 荧光物质的溶液在激发光的照射下，荧光物质很稳定，荧光强度在长时间不发生显著变化；有的很容易分解，致使荧光强度降低。为避免此类荧光物的分解，常在测定荧光强度时

短时间打开光闸，测定后立即紧闭。

(5) 内过滤作用和自吸现象 当荧光物质溶液中存在一种吸光物质能吸收激发光的能量或发射的荧光，使荧光强度减弱，此现象叫内过滤作用。如 $1\mu\text{g/mL}$ 的色氨酸溶液中存在 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，则 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的两个吸收峰正好可吸收色氨酸的激发能量和发射的荧光，使其荧光强度大大降低。

如果荧光物质的激发光谱和荧光光谱相重叠，在高浓度时，部分荧光将被荧光物质自身吸收，降低荧光强度。

第四节 化学发光分析

化学发光是物质吸收化学反应过程中产生的化学能而使分子激发所发射的光。基于化学发光反应而建立起来的分析方法称为化学发光分析法。化学发光也发生于生命体系，这种发光专称为生物发光。

一、化学发光分析的基本原理

1. 化学发光分析对化学反应的基本要求

化学发光反应通常包括化学激发和发光两个关键步骤。因此一个化学反应要成为化学发光反应必须满足以下几个条件。

① 化学反应必须提供足够的化学能以激发物质分子。要使物质在紫外可见光范围产生化学发光，则要求化学反应能提供 $150\sim 400\text{kJ/mol}$ 的能量。许多氧化还原反应所提供的能量与此相当，所以大多数化学发光反应为氧化还原反应。

② 反应历程适当，以使化学反应的能量能用于不断地生成激发态分子。

③ 激发态分子能释放出光子或者能够转移它的能量给另一个分子，使该分子激发，然后以辐射光子的形式回到基态。总之，不是以热的形式消耗能量。

2. 化学发光效率 ϕ_{CL}

化学发光反应的化学发光效率，又称化学发光的总量子产率。

它决定于生成激发态产物分子的化学激发效率 ϕ_{CE} 和激发态分子的发光效率 ϕ_{EM} ，即

$$\phi_{\text{CL}} = \phi_{\text{CE}} \phi_{\text{EM}} = \frac{\text{发光的分子数}}{\text{参加反应的分子数}} \quad (2-19)$$

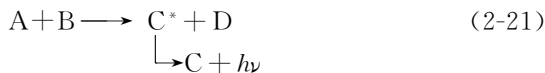
化学反应的发光效率、光辐射的能量大小以及光谱范围，完全由化学反应本身所决定。每一个化学发光反应都有其特征的化学发光光谱及不同的化学发光效率。

3. 化学发光强度 I_{CL} 与被测物浓度的关系

化学发光反应的发光强度 I_{CL} ，以单位时间内发射的光子数表示，它等于化学发光反应的速率与化学发光效率 ϕ_{CL} 的乘积，即

$$I_{\text{CL}(t)} = \phi_{\text{CL}} \cdot \frac{dc_A}{dt} \quad (2-20)$$

若化学发光反应为



A 为被测物质，C 为发光物质。在发光分析中，被测物质 A 的浓度要比发光试剂小很多，所以发光试剂 B 的浓度可视为常数，该反应可视为假一级反应，即

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= k c_A \\ I_{\text{CL}(t)} &= \phi_{\text{CL}} \cdot \frac{dc_A}{dt} = \phi_{\text{CL}} \cdot k c_A = k' c_A \end{aligned} \quad (2-22)$$

由此可见，在一定条件下，化学发光强度 I_{CL} 与被测物质 A 的浓度呈线性关系，这是化学发光定量分析的依据。

在化学发光分析中通常用峰高表示发光强度，即峰值与被分析物浓度成线性关系。此外，化学发光分析方法还利用总发光强度与分析物浓度的定量关系进行测定。就是在一定的时间间隔里对化学发光强度进行积分，得到总发光强度，在一定条件下，它与被测物

质浓度存在线性关系。

虽然金属离子本身并不产生化学发光，但某些金属离子可以催化或抑制某些化学发光反应，使化学发光强度发生变化，据此，可测定这些金属离子。

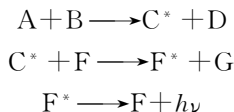
二、化学发光反应的类型

1. 直接化学发光和间接化学发光

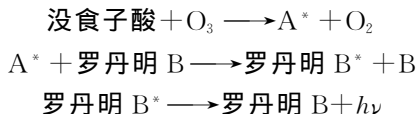
根据发光的过程，化学发光可区分为直接化学发光和间接化学发光两种类型。

直接化学发光是指被测物质直接参与化学发光反应，生成处于激发态的产物分子，该激发态分子跃迁回基态时，以光辐射形式释放其能量。发光过程如式（2-21）所示。

间接化学发光是指被测物 A 或 B 经化学反应后生成初始激发态分子 C^* ， C^* 并不直接发光，而是将其能量转移至接受体 F，使 F 激发，当处于激发态的 F^* 返回基态时，产生化学发光



式中， C^* 为能量给予体，而 F 为能量接受体。例如，用罗丹明 B-没食子酸的乙醇溶液测定大气中的臭氧，其化学发光反应就属于这种类型。



没食子酸被 O_3 氧化时吸收反应所产生的化学能，形成受激中间体 A^* ，而 A^* 又迅速将能量转移给罗丹明 B，并使罗丹明 B 分子激发，处于激发态的罗丹明 B 分子回到基态时，发射出光子。该光辐射的最大发射波长为 584nm。

2. 气相化学发光

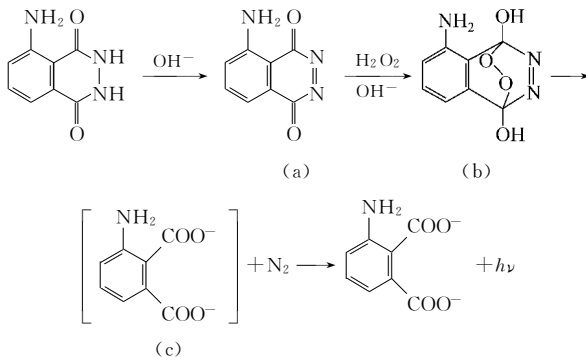
化学发光反应在气相中进行时称气相化学发光。主要有 O_3 、NO、S 等的化学发光反应，可用于监测空气中的 O_3 、NO、 H_2S 、

NO_2 、 CO 、 SO_2 等。

3. 液相化学发光

化学发光反应在液相中进行时称液相化学发光。用于这一类化学发光分析的发光物质有鲁米诺、光泽精、洛粉碱等。其中鲁米诺的化学发光反应被研究得最为深入，其化学发光体系已用于分析痕量的 H_2O_2 以及 Cu 、 Mn 、 Co 、 V 、 Fe 、 Cr 、 Ce 、 Hg 、 Ti 、 Th 等金属离子。鲁米诺的化学名称为 3-氨基苯二甲酰肼，是一种常用的化学发光试剂，其化学发光反应的发光效率 ϕ_{CL} 在 0.01~0.05 之间。

通常认为，鲁米诺的化学发光过程是：鲁米诺在碱性溶液中首先形成偶氮醌 (a)，偶氮醌再与氧化剂如 H_2O_2 作用生成不稳定的桥式六元环过氧化物中间体 (b)，然后再转化成激发态的氨基邻苯二甲酸根离子 (c)，当其价电子从第一电子激发态的最低振动能级跃迁回基态中各个不同振动能级时，产生最大发射波长为 425nm 的光辐射。整个反应历程可表示如下



以上的化学法发光反应的速率很慢，但某些金属离子（如上面提到的金属离子）会催化这一反应，增强发光强度，据此可以测定这些金属离子。

三、影响化学发光强度的因素

化学发光和荧光的主要差别在于发光分子的激发方式不同，化学发光的激发能是化学反应过程中的化学能，而荧光的激发能是光能，所以能影响荧光效率的因素及与化学发光反应相竞争的副反应

都能影响化学发光强度。下面就具体讨论一些影响因素。

1. 激发态产物分子结构

化学反应所释放出的能量不是变为振动激发能就是变为电子激发能。而小的或刚性的产物分子，其振动自由度相对来说比较小，因此有利于电子激发，也有利于化学发光反应的进行。

2. 酸度

因酸度可能会影响被测物质和发光物质的存在形态，也可能引起某些副反应的发生，因此，在化学发光体系中，酸度对化学发光反应有重要影响。在同一体系中

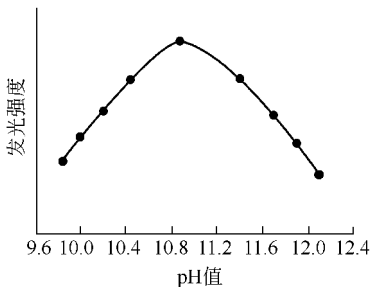


图 2-24 pH 对化学发光强度的影响

pH 值不同，发光强度有强有弱。图 2-24 反映了 Cr(Ⅲ) 催化鲁米诺- H_2O_2 化学发光反应时，pH 值对发光强度的影响。

3. 温度

温度变化影响化学反应速度。不同的化学发光反应对温度的要求是不同的，例如金属离子催化鲁米诺- H_2O_2 的化学发光反应的最佳温度为 25°C 。一般而言，温度升高化学发光强度增大。

4. 样品浑浊度

由于浑浊的样品对光有散射作用，会使化学发光测定的灵敏度下降，因此，测量时须用透明溶液。

5. 干扰物质

在化学发光测定中，微量干扰物质的存在，往往给测定带来很大的影响，甚至导致实验失败。例如，如果存在吸光或者发荧光的物质会产生淬灭或荧光现象，从而影响测定结果。比如氰化物、有机磷药剂对鲁米诺的化学发光强度有抑制作用，但也可利用此抑制作用来测定此抑制剂的浓度。

四、化学发光分析仪

用于化学发光分析的测量仪器就是化学发光分析仪。由于无需

激发光源，因而构造比较简单，价格较便宜。化学发光仪主要包括样品室、光检测器、放大器和信号输出装置。化学发光反应在样品室中进行，反应发出的光直接照射在检测器上。根据样品和试剂混合方式的不同，可将液相化学发光仪分成两种类型。

1. 分立取样式

此类仪器的特点是间歇加样，不能连续测定。首先将试剂加到放于光电倍增管前面的反应池内，然后用注射器或其他加液器注入分析物，依靠搅动或注射时冲击作用使样品混匀，然后根据峰高或峰面积进行测定。瑞典的 LKB1250、美国杜邦公司制造的 Du Pont 760 型生物测量仪及西安无线电八厂生成的 YHF-1 型化学发光分析仪（见图 2-25）都属于这一类。这种仪器的优点是结构简单、便于携带、价廉，缺点是分析速度慢，精密度较差，且每次测定都要重换试剂，不能同时测定几个样品。

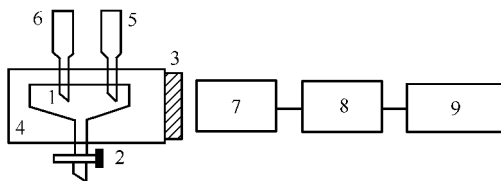


图 2-25 YHF-1 型化学发光分析仪的结构

1—发光反应池；2—废液排放活塞；3—滤光片；4—暗室；5—试液储存管；
6—试剂加入管；7—光电倍增管；8—信号放大系统；9—显示记录系统

2. 流动注射式

此类仪器的特点是，不论样品与试剂的混合过程，还是化学发光反应的反应过程以及光信号的检测过程都是在流动体系中连续进行的。反应试剂和分析物用蠕动泵连续输送进入样品池（通常为—透明盘管），在样品池中反应发光，当发光反应完成后就流出反应池，不断循环流动，不间断地连续监测（如图 2-26 所示）。

流动注射式化学发光仪自动化程度高，分析速度快，测定的精密度和准确度好，适合于批量试样的分析。不足之处是试剂消耗大，分析成本相对较高。

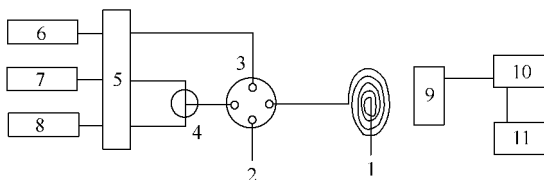


图 2-26 流动注射式化学发光仪结构示意图

- 1—发光透明盘管；2—废液排放管；3—试液注射阀；4—三通；5—蠕动泵；
6—试液储瓶；7—发光剂（如鲁米诺）溶液；8— H_2O_2 溶液；
9—光电倍增管；10—信号放大系统；11—显示记录系统

五、化学发光分析的应用

化学发光分析最大的特点是灵敏度高，对气体和痕量金属离子的检出限都可达纳克/毫升级。在环境监测中，化学发光法比吸收光谱法和微库仑法具有更高的灵敏度，又能进行快速连续分析，因此气相化学发光反应已广泛应用于空气中有毒物质如臭氧、氮氧化物、一氧化碳、二氧化硫和硫化氢等的监测，其测定的灵敏度可达 $1 \sim 3 \text{ ng/mL}$ 。液相化学发光反应，如鲁米诺、光泽精、没食子酸等发光体系可测定天然水和废水中的金属离子。在医学、生物学、生物化学和免疫学研究中，化学发光分析也是一种重要的研究手段。表 2-5 列举了一些实例。

表 2-5 鲁米诺化学发光体系用于微量金属离子的测定

金属离子	氧化剂-添加剂	检出限/(mol/L)	灵敏度/($\mu\text{g/mL}$)
Co(II)	H_2O_2	10^{-10}	
Cu(II)	H_2O_2	10^{-9}	
Ni(II)	H_2O_2	10^{-8}	
Cr(III)	H_2O_2	$10^{-9} \sim 10^{-10}$	
Fe(II)	O_2	10^{-10}	
Fe(III)	H_2O_2 -amine		0.0002
Mn(II)	H_2O_2 -amine	10^{-8}	
Hg(II)	H_2O_2		0.2
	H_2O_2 - Cu^{2+} - CN^-		0.002 ^①

续表

金属离子	氧化剂-添加剂	检出限/(mol/L)	灵敏度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)
Ag(I)	H_2O_2 - α, α' -联吡啶		0.01
	H_2O_2 - Cu^{2+} - CN^-		0.001 ^①
Au(III)	H_2O_2		0.01
Os(VI)或(VIII)	H_2O_2		0.0002
Os(IV)	H_2O_2		0.002
Ru(III)或(IV)	H_2O_2 或 KIO_4		0.0004
Ru(VI)	H_2O_2 或 KIO_4		0.001
Rh(III)	KIO_4 -HCl		0.04
V(IV)	O_2 , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$		0.002
V(V)	H_2O_2 -Co 配合物		0.04
Ir(IV)	KIO_4		0.04
Ce(IV)	H_2O_2 - Cu^{2+}		0.1 ^①
Th(IV)	H_2O_2 - Cu^{2+}		1.0 ^①
Ti(IV)	H_2O_2 - Cu^{2+}		0.02 ^①
Hf(IV)	H_2O_2 - Cu^{2+}		0.01 ^①

① 采用化学发光抑制法。

第五节 电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是20世纪80年代发展起来的新的分析测试技术,主要有两种类型:一种为分辨率较低的四极杆质谱仪,另一种为高分辨扇形磁场双聚焦等离子体质谱仪。本文仅介绍应用较为广泛的四极杆质谱仪。该类仪器以独特的接口技术将ICP的高温特性与四极杆质谱计的灵敏快速扫描的优点相结合从而形成的一种新型的元素和同位素分析技术。它能在4~240amu(原子质量单位)范围内进行扫描,可以通过谱线的质荷比进行定性和半定量分析,最常用的功能是用标准溶液校正而进行定量分析。另外,同位素比测定也是ICP-MS的重要功能之一,可用于地质研究和生物研究上的同位素示踪实验。其极为出色的检出

能力, 质谱图线简单, 高速度扫描定性, 实现痕量多元素 (尤其是稀土元素) 定量测定, 以及可进行同位素比分析等其他方法不可比拟的优势, 使其从最初在地质研究方面的应用发展到半导体、生物、医学、环境、冶金、及核材料等领域。

发达国家的环境监测部门已把 ICP-MS 列为标准分析方法。如日本已把 ICP-MS 分析水中 Cr、Cu、Cd、Pb 列为标准分析方法。为了使环境监测技术与发达国家接轨, 同时引进发达国家的先进技术, 在我国的《水和废水监测分析方法指南 (下册)》中已对 ICP-MS 做了论述。

一、ICP-MS 分析特点

ICP-MS 是样品在 ICP 光源中激发产生大量的离子, 通过接口引入到质谱仪中, 应用四级杆质谱分离检测技术来进行超低含量的无机元素分析方法。ICP-MS 分析环境样品有如下特点。

① 灵敏度高、检出限极低。大部分元素检出限比 ICP-AES 低 2~3 个数量级, 测定质量数在 100 以上的元素时检测限低于 0.01 ng/mL, 特别是在检测稀土元素方面 ICP-MS 具有其他仪器不可比的优势。表 2-6 为几种检测方法的检出限比较, 它表明 ICP-MS 的检出能力很低, 完全能够满足水质评价的要求。

② 可在 m/e 2~240 范围内, 以 10~100 μ s 高速度进行扫描, 很方便地实现多元素、快速定性和定量分析。

③ 可测定各个元素的各种同位素, 并用作同位素稀释法测定。测定同位素比值的能力, 为从事示踪和特殊研究提供了检测手段。

④ 做半定量分析时可测定约 80 个元素, 绝大多数元素的测定误差小于 20%。

⑤ 可进行多级联用技术, 如在线分离富集与 ICP-MS 联用, 可进行复杂样品分析、化学形态分析和有机物分析。再如与毛细管电泳结合可以进行元素 (如 Fe、Cr、Sn、As、Cu、Se 等) 存在的价态和形态分析; 与高效液相色谱或液相色谱联用测定 P、S、V、I、Sb 形态; 与气相色谱、离子色谱、流动注射、氢化物发生等联用技术也在环境、生物样品分析中得到了应用。

表 2-6 几种方法的检出限比较/ng/mL

元素	ICP-MS	ICP-AES	GFAAS	元素	ICP-MS	ICP-AES	GFAAS	元素	ICP-MS	ICP-AES	GFAAS
Ag	0.005	0.2	0.01	Ho	0.002	3	1.8	Re	—	6	20
Al	0.015	0.2	0.08	In	0.002	0.4	0.22	Rh	0.002	30	0.4
As	0.031	2	0.16	Ir	—	30	3.4	Ru	—	30	8
Au	0.005	0.9	0.24	Fe	0.58	0.09	0.06	Sb	0.012	10	0.16
B	0.25	0.1	50	K	—	30	0.002	Ss	0.015	0.4	0.74
Ba	0.006	0.01	0.08	La	0.002	0.1	24	Se	0.37	1	0.16
Be	0.05	0.003	0.02	Li	0.027	0.02	0.002	Si	—	2	0.01
Bi	0.004	10	0.08	Lu	0.002	0.1	80	Sn	0.01	3	0.08
Ca	0.73	0.0001	0.02	Mg	0.018	0.003	0.001	Sr	0.003	0.002	0.04
Cc	0.004	0.4	—	Mn	0.006	0.01	0.02	Tb	0.002	0.1	100
Cd	0.005	0.07	0.004	Mo	0.006	0.2	0.24	Te	0.032	15	0.08
Co	0.005	0.1	0.16	Na	0.11	0.1	0.001	Th	0.001	3	—
Cr	0.04	0.08	0.08	Nb	0.002	0.2	—	Ti	0.011	0.03	0.8
Cs	0.002	—	—	Nd	0.007	0.3	200	Tl	0.003	40	0.08
Cu	0.04	0.04	0.08	Ni	0.013	0.2	0.4	Tm	0.002	0.2	0.2
Dy	0.007	4	3.4	Os	—	0.4	5.4	U	0.001	1.5	20
Er	0.005	1	9	P	—	15	100	V	0.008	0.06	0.8
Eu	0.007	0.06	0.2	Pb	0.01	1	0.08	W	0.007	0.8	—
Ga	0.004	0.6	0.1	Pd	0.009	2	1.6	Y	0.004	0.04	8
Gd	0.009	0.4	80	Pr	0.003	10	80	Yb	0.005	0.02	0.1
Ge	0.013	0.5	0.6	Pt	0.005	0.9	1.6	Zn	0.035	0.1	0.006
Hf	—	10	680	Rb	0.005	—	—	Zr	0.005	0.06	240
Hg	0.18	1	0.8								

注：GFAAS（石墨炉原子吸收）所用样品体积为 50μL。

二、ICP-MS 原理和装置

1. ICP-MS 原理

在电场中一个离子的势能（ eV ）与加速后的动能 $\frac{1}{2}mv^2$ 相等。即

$$eV=\frac{1}{2}mv^2 \tag{2-23}$$

式中， e 为电子电荷数； V 为离子的加速电压； m 为离子质量； v 为离子的线速度。

在磁场中, 离子偏转所受两个力, 向心力 (Hev) 和离心力 ($m \frac{v^2}{R}$) 相等并达到平衡。即

$$Hev = m \frac{v^2}{R} \quad (2-24)$$

式中, H 为磁场强度; R 为偏转曲率半径; e , mv 与上式定义相同。

重排方程式 (2-24), 并将方程 (2-23) 中 v 值代入, 整理后得

$$\frac{m}{e} = \frac{H^2 R^2}{2V}$$

上式是质谱仪工作的基础, m/e 叫做质荷比, 由此可见, 通过改变扫描电压即可让不同质荷比的离子通过, 而得到随电压变化的质谱图。在无机分析中, V , H 和 R 是保持不变的。

ICP 质谱仪由离子源, 质谱仪二个主要部分构成。样品溶液经过雾化由载气送入 ICP 炬焰去溶、电离后, 经离子采集系统进入质谱仪。设样品的雾化率为 N , 在相同条件下可保持不变, 进入炬焰去溶后, 电离率为 I , 离子经离子采集系统的萃取率为 E , 则进入质谱仪中的离子数为

$$n = \frac{c_0 N I E V}{6.23 \times 10^{-23}} \quad (2-25)$$

在与标准样品条件相同, 并保持其他条件不变时, N 、 I 和 E 也相同, 式 (2-25) 可简化为

$$n = c_0 R_{\text{常数}} \quad \text{或} \quad n_{\text{标}} = c_{0\text{标}} R_{\text{常数}}$$

对于一定的 m/e , 质谱积分面积与 n 成正比。即

$$S = n R_1 = c_0 R_1 R_{\text{常数}} = c_0 R \quad (2-26)$$

式中 R 为常数。由上式可知, 样品的浓度与质谱的积分面积成正比。由此可见, 保持条件相同的情况下, 可以通过测量质谱的峰面积来测定无机物离子。

2. ICP-MS 装置

图 2-27 为 VG 公司的早期 ICP-MS 仪器结构, 从图可以看出:

ICP-MS 主要由离子源、接口和质谱仪三部分组成。

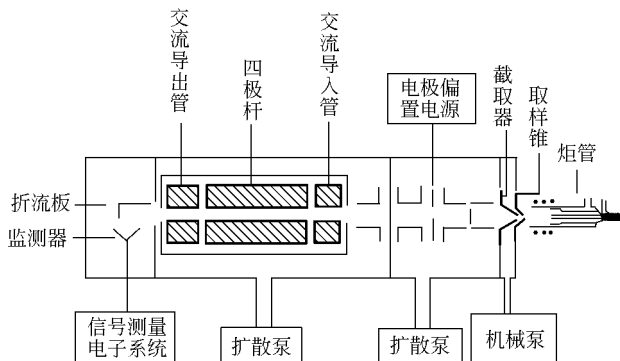


图 2-27 VG Plasma Quad ICP-MS 仪器结构

近期生产的仪器的基本结构仍然相同，各生产厂家围绕仪器的稳定性和耐用性、操作和参数自动化、降低质谱干扰及多原子分子，离子的干扰，不断进行技术改进。例如：去溶技术、碰撞池或动态反应池技术的应用，可使 $m/e=80$ 以下元素测定检测限降低 1 3 个数量级。

(1) 离子源 ICP-AES 光源是适合的 ICP-MS 离子源。样品以气溶胶的形式进入炬管，在氩气氛围和高频的作用下产生等离子炬焰。在 ICP 光源中，大多数元素高度电离成离子状态，因此 ICP 确实是一个很好的离子源。

用于质谱分析的 ICP 系统有一些小改动。为方便质谱仪采用水平炬管位置；加长了炬管外管的长度以防止空气进入接口部分。由于等离子体电位较高，为防止引起等离子体和采样锥之间放电，采取了几种方法予以减小：ICP-MS 多采用同心雾化器，低载气流量 (0.50.9L/min)；增加去溶装置（如半导体冷却）除去气溶胶中的水分；采用二匝负载线圈，且负载线圈接近接口一端接地，防止二次放电。大小相等但极性相反的电压被施加在线圈两端，任何一瞬间，从线圈一端到中心的正梯度电压被来自另一端的反向梯度电压所平衡，从而产生一个由射频耦合至等离子体的很小的偏压，

使等离子体的参数变化仅引起等离子体电位上的很小变化。也有厂家在等离子体的炬管和负载线圈之间插入一种屏蔽装置 (Shield Torch), 实际上是冷等离子体技术的一种最有效的改进。其工作原理是在等离子体工作线圈和 ICP 炬管之间, 利用一个接地的薄的屏蔽板更有效地降低了电势差。其最大优势在于可以使用较高的 ICP 输出功率 (900~1000W), 而同时消除二次放电, 使一些多原子离子 (如 ArO^+) 大大降低。近年来各厂家生产的 ICP-MS 仪器通过以上措施的采用, 已将放电现象减至最小。

(2) 离子提取系统 要将等离子体中产生的离子提取进入真空系统, 接口部件是关键 (见图 2-28)。它包括一个采样锥和一个截取锥 (也叫分离锥), 均为具有高导热和高导电性的金属 (如镍、铜、铂) 做成的圆锥体, 锥尖顶有一小孔。采样锥孔径约为 1mm, 与等离子体表面接触, 锥顶与炬管的距离约为 1cm 左右, 通常接地并用循环水冷却。截取锥孔径略小于采样锥孔径, 但锥的角度更锐些, 两锥尖之间抽低真空, 安装距离为 6~7mm。两锥的中心孔与

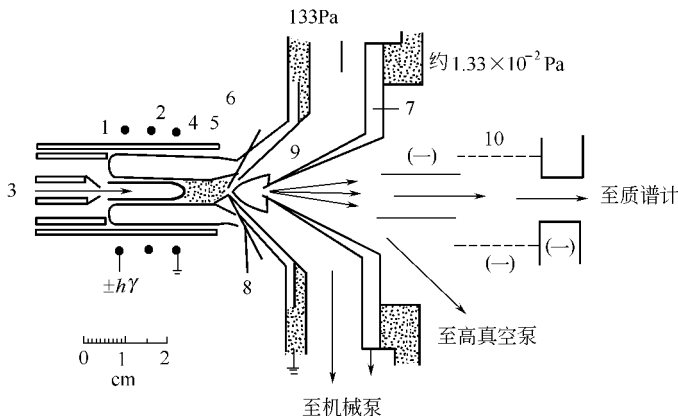


图 2-28 ICP 和 ICP-MS 的样品接口

- 1—炬管和负载线圈；2—耦合区域；3—气溶胶流；4—起始高频带；
5—正常分析带；6—采样锥；7—分离锥；8—ICP 气体反射处采样锥外的界面层；9—超声速喷射流；10—离子透镜

炬管的中心通道在同一轴心线上。电离气体经采样锥成离子束穿过截取锥后，在进入高真空的离子透镜系统之前，安装了一个滑阀板，ICP 光源未工作时，滑阀板呈关闭状态，上、下采样锥和截取锥不影响真空压力，只有在 ICP 光源启动后，提取段达到仪器设置的电压时，滑阀板会自动打开。

(3) 真空系统 ICP-MS 需要很高的真空度，由于从 ICP 来的是一种高温高速离子流，所以，保持离子在高真空系统下良好运行是影响 ICP-MS 质谱灵敏度的关键因素。ICP-MS 通常由三级真空系统工作来实现高真空度：第一级在两锥之间用一个机械泵抽走大部分气体，抽空压力为 133Pa；第二级主要承担几个离子透镜的真空要求，经分离锥进来的离子聚焦成一个方向进入分离检测系统，这里真空度约为 10^{-4} mbar；第三级真空是离子分离和检出系统，要求真空度更低 10^{-6} mbar。第二、三级真空通常用扩散泵或分子涡轮泵来完成。

(4) 离子透镜和检出系统 电离气体成离子束穿过截取锥后，由离子分离系统，通过偏转和聚焦将离子限制在通向质量分析器的路径上，传输到质量分析器。离子分离系统由一组透镜和 Bessel 盒（或光子挡板）组成（见图 2-29），离子透镜的透射和聚焦性质可通过改变施加于透镜元件上的电压而加以改变。在这里，每个透

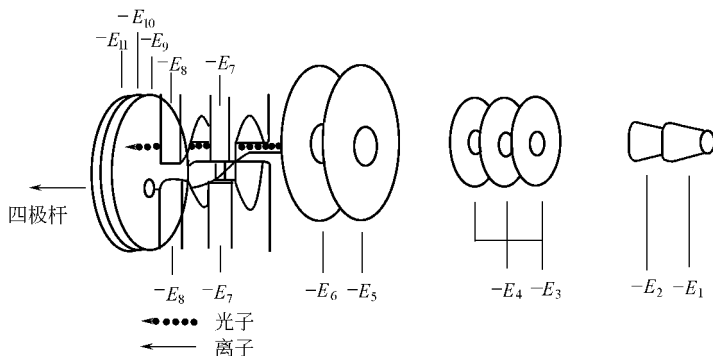


图 2-29 离子透镜的组成

镜轴上都装有一个光子挡板以阻挡来自等离子体的光子直射到等离子体检测器形成背景。在这个过程中，离子要损失 $1/2 \sim 1/5$ 。除去光干扰后的离子在四极电磁场的作用下，通过四极滤质器实现质量分辨。最后由离子探测器（一般采用电子倍增器）以脉冲计数方式进行扫描检测。

ICP-MS 是受多变量控制的复杂系统，只有将这些工作参数合理地优化和组合才能达到最佳效率，如表 2-7 所示。

表 2-7 ICP-MS 的仪器参数

ICP 系统	气体流速(载气、冷却气、辅助气)射频功率
接口部分	取样深度 取样锥/分离锥的几何形状,两者之间的距离,由取样锥与分离锥组成的区段内的压力
四级质谱仪	1. 导入离子光学系统(导入透镜组,Bessel 盒) 2. 四级质谱仪的级杆电压 3. 离子探测器(通道式电子倍增器)的电压

表 2-7 中大多数变量在日常分析中是不需要调整的，惟有射频功率，载气流速和导入光学系统的电压对等测物的信号有影响，每次样品测试前都应做仪器最佳化调试。

三、四极杆质谱仪的工作原理

ICP-MS 由四极杆质量分析器来完成对被提取的离子束进行 m/e 分析工作，现对四极杆的工作原理作简单介绍。四极质谱仪（如图 2-30 所示）由四根极棒组成，极棒相对两极连在一起，幅度为 u 和 v 的直流和射频电压分别加在每根极杆上，相对的两根电极的电压为 $(u + v \cos \omega t)$ 和 $-(u + v \cos \omega t)$ 。四极质谱计的工作原理可由马蒂厄 (Mathieu) 方程来说明，当质量数 m 、电荷数为 e 的离子从 z 方向进入该场区以后，其运动方程是在高频电压和直流电压的两个电场作用下产生四极场的带电质量运动轨迹

$$\frac{d^2 x}{d\phi^2} + (a + q \cos 2\phi)x = 0$$

$$\frac{d^2 y}{d\phi^2} - (a + q \cos 2\phi) y = 0$$

$$\text{这里 } a = 8eu/mr_0^2\omega^2 \quad q = 4ev/mr_0^2\omega^2 \quad \phi = \frac{1}{2}\omega t$$

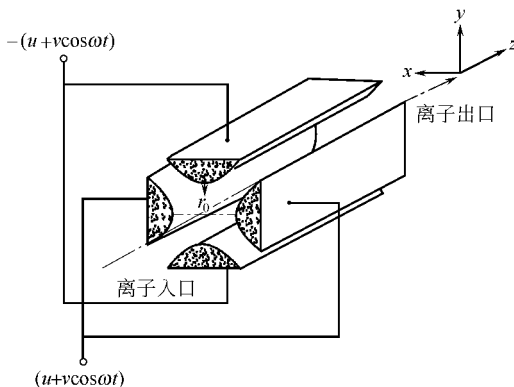


图 2-30 四极质谱仪的工作原理图

式中， m 为离子质量； r_0 为两电极间距离的 $1/2$ 。加速的粒子进入分析器（滤质器）后，按照 m/e 和 u/v 比值产生复杂形式的振动，其中只有一个比值的质量能够完全通过滤质器，撞击到收集器上。轨迹周期较大的其他粒子，撞击在带电的电极上并放电。因此，改变 u/v 比值，可分别得到某一 m/e 值离子的信号。当由最小值到最大值连续改变时，即可记录到整个谱图。由于两个相连的质量单位之间的距离是恒定的，因此，可对未知物进行定性分析。与标准物质比较，则可进行定量分析。

图 2-31 所示为两极棒平面中的离子路径，在正极棒平面，四极杆的作用相当于一个高质量过滤器。在振动中，较轻的离子被过分偏转并与极棒碰撞而丢失，较重的离子则有稳定的路径，沿 z 轴方向的为检测器所接收。而在负极棒平面，较重的离子有优先被丢失的倾向，而较轻的离子则有稳定的路径，因此，四极杆在负极棒平面的作用又相当于一个低质量过滤器。这样可使不同质荷比的离子经过四极场进行分离。

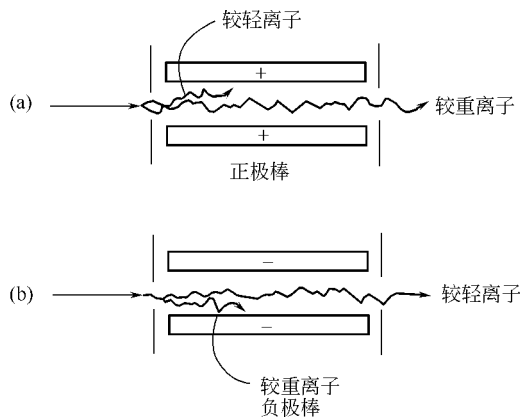


图 2-31 离子在四极质谱计中的两极平面之间的分离过程

由离子在四极杆中的轨迹和离子的传输特性，可计算得到一个能形象说明四极杆功能的稳定性图 [见图 2-32 (a)]，它是一个以参数 $a - u/(m/e)$ 作为 $q - v/(m/e)$ 的函数曲线。离子轨迹由 u 、 v 、 (m/e) 和其他固定参数，如极棒间的内切半径 (r_0) 和频率 ω 等决定。在大多数 a 、 q 值下，离子不能稳定地通过四极杆区域而与四极杆壁碰撞后消失，为不稳定轨迹。只有 a 、 q 值都落在稳定图顶点下的 m/e 离子才具有稳定路径而通过四极杆。四极质谱计是通过 u 、 v 变化（但 u/v 比值不变）来实现质量扫描的。如图

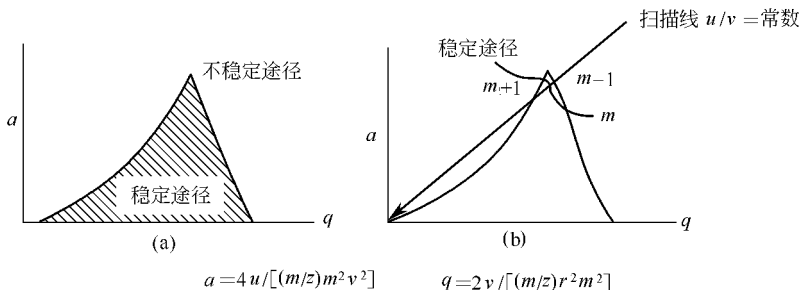


图 2-32 离子通过四极质谱计中的四极稳定区域

u/v 固定, m/e 分别为 m , $m+1$ 和 $m-1$, 其 a 和 q 值沿扫描线分布

2-32 (b), 表示在同样的 u 和 v 值下, $m+1$ 和 $m-1$ 处的邻近离子有不同的 a, q 值, 这些值都在稳定区域外因而会丢失。而 m 与 $m+1$ 和 $m-1$ 分离程度取决于扫描线的斜率 u/v : 斜率大, 则扫描线接近三角形尖端, 使 $m+1$ 和 $m-1$ 离子在区域外的可能性增加, 即分辨率越好。但由于分辨率和灵敏度成反比关系, 随着分辨率增大, 稳定图顶部面积减小, 灵敏度会下降。实际工作中常需折中考虑。

四、ICP-MS 干扰

ICP-MS 的干扰分为“质谱干扰”和“非质谱干扰”(又称基体效应)两大类。质谱干扰因质谱峰间不同程度的重叠所引起, 又分同量异位素, 多原子离子, 双电荷离子及氧化物、氢氧化物离子产生的干扰。非质谱干扰则是由样品的基体对待测物信号的干扰。

1. 同量异位素干扰

同量异位素干扰是指两元素的同位素之间具有相同质量的质谱重叠现象。例如 Ni 有 5 种同位素: ^{58}Ni (67.7%)、 ^{60}Ni (26.2%)、 ^{61}Ni (1.25%)、 ^{62}Ni (3.66%)、 ^{64}Ni (1.16%), 占比例最大的同位素 ^{58}Ni 会受到 ^{58}Fe (0.33%) 的干扰, 因此, 当大量的 Fe 与 Ni 共存时, 不能进行 Ni 的定量测定。而 ^{48}Ti (丰度 73.94) 和 ^{48}Ca (丰度 0.19) 之间存在着同量异位素重叠。因此, 当测 Ti 时, 需要考虑对 Ca 的稳定同位素 ^{48}Ca 引起的干扰进行校正。可以通过测定 Ca 的另一同位素(如 ^{44}Ca , 丰度为 2.06), 应用公式为

$$^{48}\text{Ti} = (^{48}\text{总} - ^{48}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}) \times ^{44}\text{Ca 计数}$$

由计算机软件得到校正后的 ^{48}Ti 测定值, 当然, 也可采用丰度稍低的同位素 ^{47}Ti 或 ^{49}Ti 避开 Ca 干扰测定。

2. 多原子离子干扰

因溶液介质(水、无机酸)和工作气体(氩)中的主要元素如: Ar、O、H、OH 及 NH_4 、 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 产生的各种离子互相结合, 也可与分析样品基体元素形成多原子离子, 主要在 $m/e=80$ 以下产生背景干扰, 如表 2-8 所示。

表 2-8 ICP-MS 的背景干扰

质量数	干 扰 离 子	受干扰的待测成分
39	$^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$	^{39}K (93.08%)
40	$^{40}\text{Ar}^+$	^{40}Ca (96.97%)
45	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$	$^{45}\text{Sc}^+$ (100%)
51	$^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$, $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	$^{51}\text{V}^+$ (99.76%)
52	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}^+$	$^{52}\text{Cr}^+$ (83.76%)
55	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$	$^{55}\text{Mn}^+$ (100%)
56	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	^{56}Fe (91.66%)
58	$^{38}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$	^{58}Ni (67.77%)
59	$^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$	$^{59}\text{Co}^+$ (100%)
74	$^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$	$^{74}\text{Ge}^+$ (36.95%)
75	$^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$	$^{75}\text{As}^+$ (100%)
79	$^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$	^{79}Br (50.54%)
80	$^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}_2^+$	$^{80}\text{Se}^+$ (49.82%)

如在质量 m/e 41 以下, ^{14}N 、 ^{16}O 、 ^{17}OH 、 ^{18}OH 、 $^{28}\text{N}_2$ 、 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ 、 ^{38}ArH 、 ^{40}Ar 、 ^{40}ArH 等背景峰, 使测定 ^{28}Si (丰度 92.21)、 ^{39}K (丰度 93.08) 等低质量离子比较困难。而 m/e 52~58 之间有 7 种 ArO^+ 最强的背景峰是 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 和 $^{38}\text{Ar}^{18}\text{O}$, 都出现在 56, 且前后都有很弱的小峰出现, 因此, 不能测 ^{56}Fe , 也要注意对 ^{52}Cr 、 ^{55}Mn 、 ^{58}Ni 的干扰。酸的选用对多原子离子干扰的产生有很大的影响, H_2O_2 和 HNO_3 的背景与水接近, 而 HCl 介质中, $^{35}\text{Cl}^{14}\text{N}$ 、 $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}$ 、 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 、 $^{35}\text{C}^{16}\text{OH}$ (干扰 ^{51}V 丰度 99.76), 在 m/e 75 和 77 处分别有 ArCl^+ 峰, 干扰 As 和 Se 测定。 H_2SO_4 介质产生的多原子离子更多更复杂, 最明显的有 48 ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}$)、64 ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$)、49 ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 和 $^{33}\text{S}^{16}\text{O}$) 以及 50 ($^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ 和 $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2^1\text{H}$) 等, 因此在用 ICP-MS 分析 m/e 80 以下元素时, 溶解样品应尽量选择 HNO_3 和 H_2O_2 , 尽量少用 HCl , 避免用 H_2SO_4 。如果必须要用, 则应考虑多原子离子干扰问题。

3. 氧化物、氢氧化物及双电荷离子的干扰

很多元素在 ICP-MS 中除了产生单电荷离子 M^+ 外, 有的形成氧化物 (MO^+ 、 MO_2^+ , 或 MO_3^+) 离子, 还有的形成双电荷离子

M^{2+} ，少数则形成氢氧化物离子 MOH^+ ，在其相应的质数处造成质谱干扰。单氧化物键能很高的元素易产生氧化物离子，如 Cr、Ba、P、Mo、Sm、Ti、Zr、Ce、Si 等。例如 Ba 有多种氧化物、氢氧化物对 $m/e146155$ 之间的一些轻、中质量稀土元素都产生潜在的质谱重叠干扰，其中 Eu 的两个同位素 ^{151}Eu 和 ^{153}Eu 分别受 $^{135}Ba^{16}O$ (及 $^{134}Ba^{16}O^1H$) 和 $^{137}Ba^{16}O$ (及 $^{136}Ba^{16}O^1H$) 的干扰。等离子体中双电荷的形成受元素二次电离能和等离子体平衡条件控制，只有二次电离能低于 Ar 的一次电离能的那些元素才形成明显的双电荷离子。双电荷离子产生双重影响，首先它使单电荷离子灵敏度降低，更主要的是它在母体同位素的 $1/2$ 质量处产生一些同位素重叠干扰。如 $^{138}Ba^{2+}$ 严重干扰 ^{69}Ga 峰。ICP 操作条件尤其是 RF 正向功率和雾化气流速对氧化物、氢氧化物及双电荷离子的形成影响很大。

不容忽视的是，大量的基体元素引起的氧化物、氢化物、氦的加合物干扰比较严重。现代的 ICP-MS 仪器采用去溶技术，冷等离子体技术，动态反应池或碰撞池技术有效地降低了双电荷离子、氧化物及 ArO^+ 的干扰问题。

4. 非质谱干扰

在 ICP-MS 中基体效应的影响比 ICP-AES 更为严重。其产生的机理大致包括：由于空间电荷效应引起的离子束失聚、ICP 中待分析物电离度的变化、接口区采样过程中的变化以及质谱仪中离子传输的变化。最近的研究发现，非质谱干扰的程度和电离势及原子量都相关。一般来说，待分析物的电离势和原子量越大，基体存在回收率越低。样品的基体除了会造成背景质谱外，还可能导致待测物实际信号强度的改变。多数高浓度的基体元素都会对痕量被测物产生抑制作用（即负效应），ICP-MS 受盐类干扰的程度比 ICP-AES 法明显。简单基体如纯金属对痕量元素的抑制效应更严重，抑制程度随基体元素质量增大而增加，质量数小的待测元素，受基体干扰的影响比质量大的元素严重。对这些实验现象解释主要有：基体元素质量数越大其动能也就越大，受空间电

荷效应的影响就越小，能更有效地穿过取样锥—截取锥接口，离子束电荷密度更高，离子间的斥力就会更大，被分析元素离子就会更大程度地被排斥出离子束，产生更大的信号抑制；第一电离能低的基体元素其“双级扩散”效应比第一电离能大的基体元素要严重得多。第一电离能低的基体元素其电离度大于第一电离能高的基体元素，在 ICP 中心区发生电离产生较高的电子密度。使得由于电子以一个大于离子的速率发生散射离开中心通道而产生的电场加强，这个电场使得被分析离子移向等离子体的环形区域，而中心通道中用于取样分析的离子数目减少了，所以产生较大的信号。归纳基体效应的来源为：基体在取样孔和离子光学系统中沉积，使进入质谱仪的离子数量发生变化；基体影响离子束在测定系统中的传输；基体引起分析物离子相对数量发生变化，具有低电离能的基体元素产生较严重的基体效应，具有很高电离能的轻分析元素受干扰最大；等离子体操作条件对基体效应影响较大。

克服基体效应的方法如下。

① 内标法 用一个元素作为参考点对另一个（或多个）元素进行校正。内标元素的选择原则是样品中不存在的元素；不受同位素重叠或多原子离子干扰，也不对待测元素产生干扰；质量和电离能与被测元素接近；单同位素或丰度很高的主同位素。

② 标准加入法 在几份样品中各加入一份含待测元素的标准液，所加的量逐份相等量递增，一般不少于三份。然后通过线性回归做校准曲线求得待测元素浓度。由于所测样品基体基本相同，可有效的补偿基体效应。

③ 基体匹配法 在基体明确且简单的情况下，采用基体匹配法来消除基体干扰。

④ 同位素稀释法 适用于至少具有两个稳定同位素的元素。选待测元素的两个同位素，丰度高的一个作为参考同位素，另一个作为掺入同位素。样品中加入已知量的浓缩掺入同位素，测定加入和未加入掺入同位素和参考同位素的比值，通过比值变化可得到样

品中待测元素的浓度。

⑤ 采用化学分离技术除去大部分基体元素。

⑥ 仪器条件最佳化。

必须注意的是,由于 ICP-MS 是超痕量分析方法,实验室环境、实验用水、试剂的纯度、容器的清洗及要求都很高,否则可能会影响测定结果。

五、ICP-MS 在环境分析中的应用

为适应环境规划对元素分析检测限越来越低及形态分析的要求,ICP-MS 联用技术有了更快的发展。ICP-MS 与离子色谱技术联用测定 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)已经是十分成熟的方法,其检测限可以达到微克/升级。氢化物发生(HG-ICP-MS)联用技术已用于天然水中超痕量污染物如 As、Se、Sb、Ge 等易受干扰难测元素的分析,GC-ICP-MS 技术已被用于多种污染物的形态分析。如可分离出不同形态的有机锡代谢产物,推动了船用涂料的改进;分离测定二甲基铅,二乙基铅等多种有机铅形态,推动了汽车污染的环境迁移研究。CE(毛细管电泳)是良好的分离手段之一,CE-ICP-MS 可进行诸如 Fe、Cr、Sn、As、Se、Cu 等许多元素的存在价态和形态分析。HPLC(高效液相)与 ICP-MS 联用技术可用于研究各种生物体内含 Cd、Se、As、Cu、Zn、Pb 等元素与多种氨基酸、多肽和蛋白质结合的机理以及某些元素对酶的位点的作用过程。HPLC-ICP-MS 已成功地用于形态分析和分析海水中痕量金属元素以及测定天然水中 Sb^{5+} 、 Sb^{3+} 。

1. 在水分析中的应用

随着环境法规对一些有毒有害元素的检测限的要求提高,对分析技术提出了越来越多的要求。如 1993 年日本颁布了新地面水标准,其中 Se、As、Sb 的限制标准分别为 0.01mg/L、0.01mg/L 和 0.002mg/L,这样低的浓度用常规的原子吸收法也很难直接测定。近几年 PE 和 VG 公司推出的可配动态反应池或碰撞池的等离子体质谱仪,解决了多原子分子离子的干扰,使测定 As、Se、Sb 等元素检测限可达 $0.01 \sim 0.02 \mu\text{g/L}$,完全可满足测定要求。在日

本颁布的新标准方法中, 将 ICP-MS 列为测定 Cr(VI)、Cu、Cd、Pb 等的标准方法。又如, 我国建设部《城市供水业 2000 年技术进步发展规划》新增水质指标项, 其中要求检测的金属和非金属共有 23 种 (新增 12 种): Fe、Mn、Cu、Zn、As、Se、Hg、Cd、Cr(VI)、Pb、Ag、Al、Na、Ca、Mg、Si、Ba、B、Be、Ni、Sb、V、Co, 这些元素的浓度范围大到数十甚至数百毫克/升 (如 Na、Ca、Mg、Si 等), 小至微克/升 (如 Hg)。由于检出项目大量增加, 而且它们的基准和检测限 (浓度) 都非常低, 传统的 ICP-AES 技术对 As、Hg、Se、Be、Pb、Tl、U 等元素不能达到检测限要求, 必须 AAS+石墨炉, 冷原子汞技术结合使用才能达到大部分元素在分析要求。而 ICP-MS 技术的出现, 在某种程度上可以取代 ICP-AES、GF-AAS 和 CV-AAS 等分析技术, 且可测定它们均不能分析的饮用水中特殊要求的 U 和 Tl。

ICP-MS 测定水质的前处理方法与 AAS 和 ICP-AES 相同。国内外关于 ICP-MS 用于水分析的报道较多, 如用树脂柱浓缩、ICP-MS 法测定河水标样, 并和不经浓缩的直接测定法进行比较后认为, 没有质谱干扰的元素可直接测定, 否则须经过浓缩。河水富集的操作流程为, 1L 样品, 调酸度至 pH4~6, 加入 0.3g Chelex100 搅拌 2h, 通过玻璃纤维膜过滤, 用 30mL 1mol/L NH_4Ac 洗净沉淀, 再用 10mL 0.1mol/L HNO_3 溶解膜上捕集的微量金属元素。于溶解液中加入内标, ICP-MS 测定。海水共沉淀操作流程为, 于 1L 海水中加入 15mg Ga 盐, 调至 pH9.0 (共沉淀), 过滤后用 10~20mL 水洗净沉淀, 用 5mL 1mol/L HNO_3 溶解沉淀, 加入内标, 定容成 10mL, ICP-MS 测定。

2. 土壤、沉积物、固体废物分析中的应用

李金英^[1]介绍了用 ICP-MS 测定河底积物中 15 种稀土元素和钍的方法。就仪器的工作参数对被测元素的响应的影响和常用的硝酸、盐酸以及高纯去离子水中杂质和工作气体产生的干扰进行了研究, 讨论了 ICP-MS 和 ICP-AES 检出限的差异, 并与相关文献进行了比较, 如表 2-9 所示。

表 2-9 ICP-AES 和 ICP-MS 测定
稀土元素和钍时检测下限的比较

/μg/L

被测元素	ICP-AES	ICP-MS	作者优化方法
La(139)	2.6	0.088	0.04
Ce(140)	8.7	0.1	0.03
Pr(141)	3.8	0.09	0.04
Nd(145)	5.2	0.2	0.03
Sm(149)	1.8	0.2	0.05
Eu(153)	0.26	0.06	0.03
Gd(157)	2.1	0.1	0.06
Tb(159)	—	0.03	0.02
Dy(163)	0.55	0.1	0.03
Ho(165)	0.56	0.04	0.01
Er(167)	1.1	0.06	0.03
Tm(169)	—	0.01	0.03
Yb(172)	0.25	0.06	0.05
Lu(175)	0.2	0.05	0.02
Y(89)	—	0.05	0.02
Th(232)	—	—	0.01

表 2-9 表明, ICP-MS 测定下限明显优于 ICP-AES, 一般约提高几倍至几百倍, 以轻稀土元素的改善倍数最大。原因在于轻稀土元素在发射光谱中处于激发态的电子能级差别较小, 发射光谱谱线多而弱, 灵敏度低。而在 ICP-MS 中是以进入质谱计的离子计数进行测量的, 对于轻稀土元素的测定不存在质量歧视效应, 因而对大部分元素来说, 检测下限相近。实验测量了标准物质和河底沉积物样品中的稀土元素和钍, 所得结果与推荐值吻合较好。

3. 在植物、生物分析中的应用

孙玉岭^[2]介绍了用 ICP-MS 法测定海产品和贻贝标准物质 16 个不同元素, 样品采用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 微波溶样, 分别以 Sc、Y、

Co、In、Bi 为内标,测定 Na、Mg、Al、P、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Mo、Cd、Hg、Pb 和以 In 做内标,测定 As、B、Cd、Co、Cr、Cu、Ga、Ge、Mn、Mo、Ni、Pb、Se、U 和 V。对背景干扰、基体效应、多原子离子干扰及校正进行了讨论。

ICP-MS 测定生物样品中稀土元素的报道较多,其中氧化物的干扰是必须考虑的问题。李冰等^[3]研究常规条件下测定小麦和人发样品中稀土元素时,低含量共存元素 Ba 对超痕量 Eu 的氧化物干扰及其校正,以及轻稀土元素(LREE)对重稀土元素(HREE)的氧化物干扰问题。用模拟样品液对不同含量的 Ba 对 Eu 的干扰采取了简单的数学方式校正,校正后的结果其标准加入回收率在误差允许的范围内。对小麦和人发标准物质中 Ba 对 Eu 的干扰校正与不校正的结果比较认为,在该工作所使用的仪器条件下,这两个标准物质中 Ba 对 Eu 的干扰必须校正。用与样品中 Ba 含量接近的浓度确定 Ba 的干扰系数,根据样品中测定 Ba 浓度值,用校正系数计算 Ba 在¹⁵¹Eu 和¹⁵³Eu 处的贡献并加以校正。并研究了 50ng/mL 的轻稀土对重稀土元素的氧化物干扰程度,其中 La、Ce、Pr 的氧化物干扰比较严重,其氧化物产物分别为 2.0%、2.79%和 3.26%。此类干扰可选择无干扰或干扰相对较低的同位素,将稀土标准按轻稀土和重稀土分组来消除。由于小麦和人发标准物质中 Pr 含量较低,选择²⁵⁷Gd 测定时其干扰可忽略不计。

第六节 电化学分析法

一、电化学分析法的种类和特点

根据被测物质溶液所呈现的电化学性质及其变化而建立起来的分析方法,统称为电化学分析法。这类方法通常是以待分析试液作为电解质溶液,并选配适当的电极,构成一个化学电池(原电池或电解池),然后根据化学电池的某些电物理量(如电导、电位、电流及电量等)与被测组分之间的计量关系来进行测定。按照所测得电池的电物理量性质的不同,常见的电化学分析法可进一步分为:

电导分析法、电位分析法、电解分析法、库仑分析法、极谱分析法和伏安分析法等。

电化学分析具有如下特点。

① 灵敏度高 适合痕量或超痕量组分的分析测定。如溶出伏安法、脉冲极谱法、极谱催化波等方法的检测限一般可达 $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ mol/L}$ ，最低可达 10^{-12} mol/L 。

② 选择性好 电化学分析方法一般选择性都较好，通过适当控制测定条件，可在其他组分共存时实现待测组分的选择性测定。

③ 分析速度快 电化学分析方法的样品预处理步骤一般较简单，因而分析速度快。

④ 便于现场检测 电化学分析仪器比较容易小型化，携带方便，便于现场检测。

⑤ 易于自动化 电化学分析方法的测量信号都是电信号，因而易于实现分析测定过程的自动化。

在电化学分析中，常采用两电极（指示电极和参比电极）系统或三电极（工作电极、参比电极和辅助电极）系统进行测量。

参比电极是指在电化学测量过程中，电极电位基本不发生变化的电极。常用的有银-氯化银电极和甘汞电极，特别是饱和甘汞电极（SCE）最常用。

指示电极是指在电化学测量过程中，用于指示待测试液中某种离子的活度（浓度）的电极。指示电极的电极电位会随着待测试液中特定离子的活度（浓度）的变化而改变，故又称为电位型电化学传感器。

工作电极是指在电化学测量过程中，电极表面有净电流通过的电极。如极谱分析中的滴汞电极等。

辅助电极为在测量过程中，与工作电极配对组成电池，形成电流回路的电极。在该电极上发生的反应并不是测量所需要的，它仅提供一个电子传递的场所。

下面将根据环境监测工作的实际需要，着重讨论常用的电化学分析法：电位分析法、极谱分析法和伏安分析法。

二、电位分析法

1. 电位分析法基本原理

根据 Nernst 方程, 电极电位与电极活性物质的活度之间具有确定的关系。因此, 在一定条件下, 通过测量电极电位就可以测定物质的含量, 这类方法称为电位分析法。利用电位分析法进行测定时, 可以直接根据溶液中指示电极的电位确定待测物质的含量, 称为直接电位法。也可以根据滴定过程中指示电极电位的变化确定滴定终点后算出待测物质的含量, 称为电位滴定法。

一支电极的绝对电位目前还无法测量, 电极电位的测量需要构成一个化学电池。一个电池有两个电极。在电位分析中, 是将指示电极和参比电极同时插入被测物质溶液组成化学电池, 此时, 电池的电动势为

$$E = \varphi_{\text{指}} - \varphi_{\text{R}} + \varphi_{\text{接}} \quad (2-27)$$

式中, $\varphi_{\text{指}}$ 、 φ_{R} 、 $\varphi_{\text{接}}$ 分别代表指示电极的电极电位、参比电极的电极电位和液接电位。对于给定的体系, 参比电极的电极电位和液接电位为常数, 以 K 表示, 则

$$E = \varphi_{\text{指}} + K \quad (2-28)$$

指示电极的电位与被测物质的活度之间服从 Nernst 方程

$$\varphi_{\text{指}} = \varphi^{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} \quad (2-29)$$

25℃ 时

$$\varphi_{\text{指}} = \varphi^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} \quad (2-30)$$

将式 (2-30) 代入式 (2-31), 合并常数后得

$$E = K' + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} \quad (2-31)$$

式 (2-31) 表明, 电池电动势是电极活性物质活度的函数, 电动势的高低反映了试液中被测物质活度的大小, 这是电位分析法的理论依据。

2. 离子选择性电极与膜电位

对特定离子具有选择性响应的电极称为离子选择性电极。根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 的定义, 离子选择性电极是一类电化学传感器, 其电极电位与溶液中对对应离子活度的对数呈线性关系; 离子选择性电极也是一种指示电极, 它所显示的电极电位与相应离子活度的关系符合 Nernst 方程。离子选择性电极与由氧化还原反应而产生电位的金属电极有本质的差异, 是电位分析中应用最广的指示电极。

(1) 离子选择性电极的结构 虽然离子选择性电极的种类很多, 但基本结构相同。一般都由对特定离子具有选择性响应的敏感膜、内参比电极及相应的内参比溶液等组成 (如图 2-33 所示)。其中敏感膜是其关键部分, 敏感膜的作用一是将内参比溶液与外侧的待测离子溶液分开; 二是对特定离子产生选择性响应, 形成膜电位。

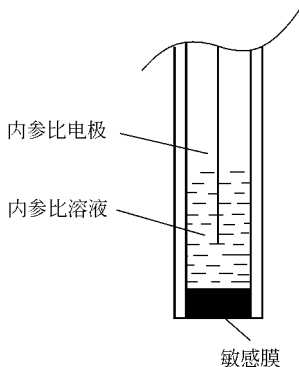


图 2-33 离子选择性电极的结构

(2) 膜电位的产生 离子选择性电极的电位为内参比电极的电位 $\varphi_{\text{内参}}$ 与膜电位 φ_{m} 之和, 即

$$\varphi_{\text{ISE}} = \varphi_{\text{内参}} + \varphi_{\text{m}}$$

不同类型的离子选择性电极, 其响应机理虽然各有其特点, 但其膜电位产生的基本原理是相似的。当敏感膜两侧分别与两个浓度不同的电解质溶液接触时, 在膜与溶液两相间的界面上, 由于离子的选择性和强制性的扩散, 破坏了界面附近电荷分布的均匀性, 而形成双电层结构, 在膜的两侧形成两个相界电位: $\varphi_{\text{内}}$ 和 $\varphi_{\text{外}}$ 。同时, 在膜相内部与内外两个膜表面的界面上, 由于离子的自由 (非选择性和强制性) 扩散而产生扩散电位, 其大小相等, 方向相反, 互相抵消。因此, 横跨敏感膜两侧产生的电位差 (膜电位) 为敏感

膜外侧和内侧表面与溶液间的两个相界电位之差, 即

$$\varphi_m = \varphi_{\text{外}} - \varphi_{\text{内}}$$

当敏感膜对阳离子 M^{n+} 有选择性响应, 将电极浸入含有该离子的溶液中时, 在敏感膜的内外两侧的界面上均产生相界电位, 并符合 Nernst 方程

$$\varphi_{\text{内}} = k_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(M)_{\text{内}}}{a'(M)_{\text{内}}}$$

$$\varphi_{\text{外}} = k_2 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(M)_{\text{外}}}{a'(M)_{\text{外}}}$$

式中, k_1 、 k_2 为与膜表面有关的常数; $a(M)$ 为液相中 M^{n+} 离子活度; $a'(M)$ 为膜相中 M^{n+} 离子活度。

通常, 敏感膜的内外表面性质可看作是相同的, 故 $k_1 = k_2$, $a'(M)_{\text{外}} = a'(M)_{\text{内}}$

$$\varphi_m = \varphi_{\text{外}} - \varphi_{\text{内}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(M)_{\text{外}}}{a(M)_{\text{内}}}$$

当 $a(M)_{\text{外}} = a(M)_{\text{内}}$ 时, φ_m 应为零, 而实际上敏感膜两侧仍有一定的电位差, 称为不对称电位, 它是由于膜内外两个表面状况不完全相同而引起的。对于一定的电极, 不对称电位为一常数。

由于膜内溶液中 M^{n+} 离子的活度为常数。故

$$\varphi_m = \text{常量} + \frac{RT}{nF} \ln a(M)_{\text{外}}$$

因此, 阳离子选择性电极的电位应为

$$\varphi_{\text{ISE}} = \varphi_{\text{内参}} - \varphi_m = k + \frac{RT}{nF} \ln a(M) \quad (2-32)$$

式中 k 为常数项, 包括内参比电极电位和膜内相界电位及不对称电位。

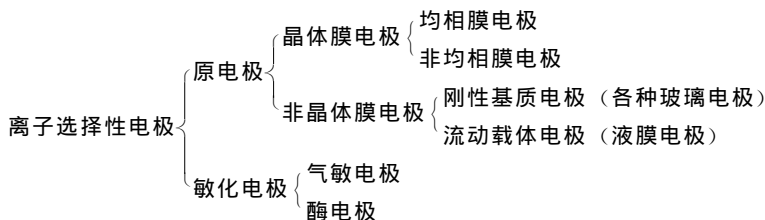
如果离子选择性电极具有对阴离子 R^{n-} 有响应的敏感膜, 膜电位应为

$$\varphi_m = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(R)_{\text{内}}}{a(R)_{\text{外}}} = \text{常量} - \frac{RT}{nF} \ln a(R)_{\text{外}}$$

阴离子选择性电极的电位为

$$\varphi_{\text{ISE}} = k - \frac{RT}{nF} \ln a(\text{R}) \quad (2-33)$$

(3) 离子选择性电极的主要类型 依据膜电位响应机理、膜的组成和结构, 1975 年 IUPAC 建议将离子选择性电极按以下方式分类。



① 晶体膜电极 这类电极的敏感膜是由导电的难溶盐经过加压或拉制而成的单晶、多晶或混晶薄膜。目前最常用的晶体膜离子选择性电极有两类: 一类是以 Ag_2S 为基体, 有 S^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等电极; 另一类以单晶片为敏感膜制成的单晶膜电极。这些电极用的晶体都具有溶解度小且在常温下能够导电的特点。

离子选择性电极对特定离子之所以能选择性响应, 是由于晶格缺陷 (空穴) 引起的离子传导作用。接近空穴的可移动离子能移动至空穴中, 给定的电极膜按其空穴大小、形状、电荷分布, 只能允许特定的离子进入空穴进行移动, 限制了除待测离子以外的其他离子的进入和移动。由于离子在溶液和膜相间的移动, 改变了相界面间的电荷平衡, 因而有相界电位产生。因只容许特定离子进入空穴而移动, 因而电极对特定离子有选择性响应。

a. 氟离子选择电极 是最具有代表性的单晶膜电极, 其敏感膜为 LaF_3 单晶片, 厚约 12mm。为了提高膜的导电率, 在膜中通常掺有少量 EuF_2 或 CaF_2 。在晶体膜中 F^- 离子可作某种程度的流动, 是电荷的传递者; La^{3+} 被固定在膜相中, 不参与电荷的传递。根据式 (2-33), 氟离子单晶膜电极的膜电位为

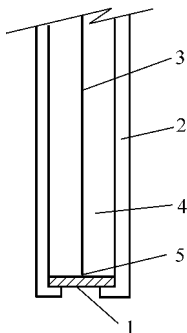


图 2-34 全固态
Ag₂S 电极

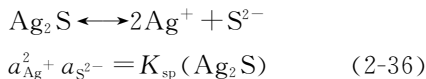
1—Ag₂S 膜；2—塑
料管；3—屏蔽导线；
4—环氧树脂填充剂；
5—银接触点

$$\varphi_{\text{ISE}} = k - \frac{RT}{F} \ln a(\text{F}^-) \quad (2-34)$$

b. 硫化银晶体膜电极 硫化银在 176℃ 以下以单斜晶系 β -Ag₂S 形式存在，具有离子传导和电子传导的导电性能。将 Ag₂S 晶体粉末压片后，可制成普通型（离子接触型）（图 2-33）或全固态型（图 2-34）电极。晶体膜中 Ag⁺ 是可移动离子，所以晶体膜对 Ag⁺ 离子具有敏感性响应。即

$$\varphi_{\text{ISE}} = k + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+) \quad (2-35)$$

当将 Ag₂S 电极浸入含 S²⁻ 的溶液中，由于存在下列平衡关系



将式 (2-36) 代入式 (2-35) 中得

$$\varphi_{\text{ISE}} = k' - \frac{RT}{F} \ln a(\text{S}^{2-}) \quad (2-37)$$

式中， k' 为一常数，从上看出硫化银电极可同时当 S²⁻ 电极使用。它们的电极电位方程式与膜电位方程式相同，只是 k' 中还包含有内参比电极电位这一因素。

利用 AgCl、AgBr 或 AgI 晶体粉末与 Ag₂S 混合，仿照硫化银晶体膜电极制备方法可分别制得 Cl⁻、Br⁻ 或 I⁻ 离子选择电极。卤化银中之所以加入 Ag₂S 是为了降低膜电阻及易于加压成片。

此外将 Ag₂S 与 CuS、CdS 或 PbS 等金属硫化物混合加工成膜，也可制得分别对 Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 等离子有选择性响应的晶体膜电极。制备这类硫化物电极的条件是其溶度积要小、但比 Ag₂S 溶解度要大，否则电极与含该金属离子的试液接触时，将与 Ag₂S 发生置换反应，使电极表面失去室温下能导电的物质而丧失导电能力。

一些晶体膜电极的测定范围及主要干扰见表 2-10。

表 2-10 晶体膜电极

电极名称	膜组成	被测离子	检测范围	主要干扰离子
氟电极	LaF ₃	F ⁻ 、La ³⁺ 、Al ³⁺	110 ⁻⁶	OH ⁻
氯电极	AgCl-Ag ₂ S	Cl ⁻	15×10 ⁻⁵	Br ⁻ 、I ⁻ 、S ²⁻ 、CN ⁻
溴电极	AgBr-Ag ₂ S	Br ⁻	15×10 ⁻⁵	I ⁻ 、S ²⁻ 、NH ₃ 、CN ⁻
碘电极	AgI-Ag ₂ S	I ⁻	15×10 ⁻⁷	S ²⁻ 、CN ⁻
硫化银电极	Ag ₂ S	S ²⁻ 、Ag ⁺	110 ⁻⁷	Hg ²⁺
铜电极	CuS-Ag ₂ S	Cu ²⁺	110 ⁻⁸	Hg ²⁺ 、Ag ⁺ 、S ²⁻
铅电极	PbS-Ag ₂ S	Pb ²⁺ 、SO ₄ ²⁻	110 ⁻⁷	Hg ²⁺ 、Ag ⁺ 、Cu ²⁺
镉电极	CdS-Ag ₂ S	Cd ²⁺	110 ⁻⁷	Hg ²⁺ 、Ag ⁺ 、Cu ²⁺
氰电极	AgI-Ag ₂ S	CN ⁻	10 ⁻² 10 ⁻⁶	I ⁻ 、S ²⁻
硫氰根电极	AgSCN-Ag ₂ S	SCN ⁻	110 ⁻⁵	Br ⁻ 、I ⁻ 、S ²⁻ 、NH ₃ 、CN ⁻

② 玻璃膜电极 玻璃膜电极是非晶体刚性材料电极中的一类，其敏感膜是由具有离子交换能力的特殊玻璃熔融烧制而成。pH 玻璃膜电极是其典型代表，其结构如图 2-35 所示。电极主要部分是由特殊成分的球形玻璃膜组成，膜厚度约 0.03~0.1mm，球内装有含氯离子的 pH 缓冲溶液（通常为 0.1mol/L HCl 溶液）作为内参比溶液，在内参比溶液中插入一根银-氯化银电极作为内参比电极。因为玻璃电极的内阻很高（50~500 MΩ），所以导线及电极引出线都需要使用高度绝缘线外并套有屏蔽线，以免漏电和静电干扰。

pH 玻璃电极之所以对 H⁺ 离子产生选择性响应，主要是由玻璃膜的成分决定的。普通玻璃电极敏感膜的成分一般为 Na₂O 22%、CaO 6%、SiO₂ 72%。此玻璃膜的结构为三维网状结构，网格由带有负电性的硅酸骨架构成，Na⁺ 可以在网格中移动或者被其他离子所交换，而带有负电性的硅酸根骨架对 H⁺ 离子有较强的选择性。

当 pH 玻璃电极的玻璃膜浸入水溶液中时，形成一层很薄（10⁻⁴~10⁻⁸mm）的水化硅胶层。其中 Si 与 O 构成的骨架是带负电

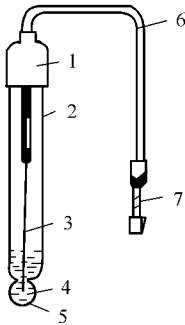
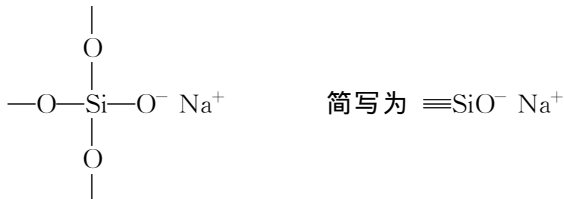


图 2-35 pH 玻璃电极
1—胶木套；2—玻璃管；
3—银-氯化银电极；
4—0.1mol/L HCl 溶液；
5—玻璃敏感膜；6—屏蔽线；7—电极插头

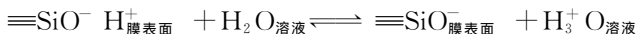
荷的，与此抗衡的离子是碱金属离子 Na^+ 。



当玻璃膜与水溶液接触时，其中 Na^+ 离子为 H^+ 离子所交换



因为硅酸结构与 H^+ 结合键的强度过大于 Na^+ 的强度，因而膜表面的点位几乎全为 H^+ 所占据而形成 $\equiv\text{SiO}^- \text{H}^+$ ，因此 pH 玻璃电极在使用前必须将其在水中充分浸泡后才能使用。膜内表面的点位同样为 H^+ 离子所占据而有 $\equiv\text{SiO}^- \text{H}^+$ 形成。由于膜的内部溶液与外部溶液 pH 是不同的，它们对 $\equiv\text{SiO}^- \text{H}^+$ 发生离解产生不同的影响



其结果膜一侧可能有较多的 H^+ 溶液进入水化硅胶层，另一侧可能有较少的 H^+ 由溶液进入水化硅胶层，甚至出现相反的情况，即 H^+ 由水化硅胶层进入溶液中，这样使膜的两侧膜相与液相界面间的电荷分布发生不同的改变，如图 2-36 所示，这样就使跨越膜的两侧产生一定的电位差，这个电位差就是玻璃膜的膜电位。若膜内外两侧水化硅胶层与溶液间的界面电位分别为 $\varphi_{\text{内}}$ 及 $\varphi_{\text{外}}$ ，两侧水化硅胶层中的扩散电位分别为 $\varphi_{\text{扩(内)}}$ 及 $\varphi_{\text{扩(外)}}$ ，膜两边溶液中的 H^+ 离子活度分别为 $a(\text{H}^+, \text{试})$ 及 $a'(\text{H}^+, \text{内})$ ，与内外两溶液接触的水化硅胶层中的 H^+ 离子活度分别为 $a(\text{H}^+, \text{内})$ 及 $a'(\text{H}^+, \text{外})$ ，则玻璃膜的膜电位 φ_{m} 为

$$\varphi_{\text{m}} = (\varphi_{\text{外}} - \varphi_{\text{内}}) + [\varphi_{\text{扩(外)}} - \varphi_{\text{扩(内)}}] \quad (2-38)$$

根据热力学的原理，界面电位与 H^+ 离子活度应符合下理关系式

$$\varphi_{\text{外}} = k_1 + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a(\text{H}^+, \text{试})}{a'(\text{H}^+, \text{外})} \quad (2-39)$$

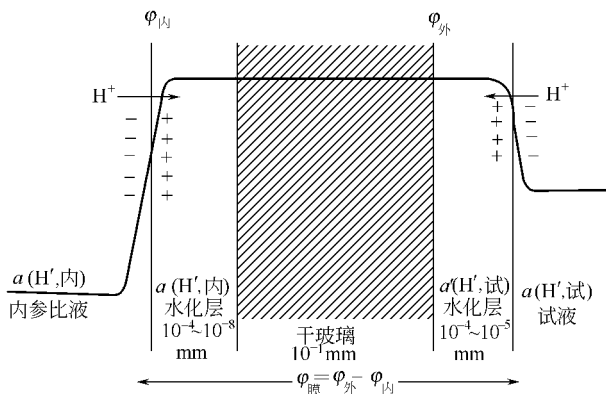


图 2-36 pH 玻璃电极膜电位的形成

$$\varphi_{\text{内}} = k_2 + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a(\text{H}^+, \text{内})}{a'(\text{H}^+, \text{内})} \quad (2-40)$$

为了简化讨论, 假设膜两侧的水化硅胶层完全对称 (水化硅胶层接近干玻璃层一侧为 $\equiv\text{SiO}^- \text{Na}^+$ 点位离解出 Na^+ , 接近水溶液一侧为 $\equiv\text{SiO}^- \text{H}^+$ 点位离出 H^+)。因此, 其两侧形成的两个扩散电位其数值相等而符号相反, 即

$$\varphi_{\text{扩(外)}} - \varphi_{\text{扩(内)}} = 0 \quad (2-41)$$

据此假设 $K_1 = K_2$, $a'(\text{H}^+, \text{内}) = a'(\text{H}^+, \text{外})$, 于是将式 (2-39) 式 (2-41) 代入 (2-38) 中得

$$\varphi_{\text{m}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+, \text{试})}{a(\text{H}^+, \text{内})} \quad (2-42)$$

由于 $a(\text{H}^+, \text{内})$ 为一常数, 以 a_{H^+} 代替 $a(\text{H}^+, \text{试})$ 表示待测 H^+ 离子试液活度, 式 (2-42) 可写作

$$\varphi_{\text{m}} = K + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

$$25^\circ\text{C} \text{ 时} \quad \varphi_{\text{m}} = K + 0.059 \lg a_{\text{H}^+} \quad (2-43)$$

作为玻璃电极的整体, 还包括膜内侧溶液中用作膜内侧界面电位的参比的 Ag/AgCl 电极, 因此玻璃电极的电位 φ 中应包含有内参比电极的电位。即

$$\varphi = \varphi_{\text{内参}} + \varphi_{\text{m}}$$

$$\varphi = K' + 0.059 \lg a_{\text{H}^+} \quad (2-44)$$

式中 K' 为与玻璃电极内参比溶液 HCl 活度及内参比电极 Ag/AgCl 电位有关的常数。

改变玻璃膜及内参比溶液成分可以制得表 2-11 中所列的 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Ag^+ 等电极。其结构与 pH 玻璃电极相似。

表 2-11 阳离子玻璃膜电极

被测离子	玻璃组成	选择性系数	内参比溶液/(mol/L)
H^+	$22\text{Na}_2\text{O}-6\text{CaO}-72\text{SiO}_2$		0.1HCl
Na^+	$11\text{Na}_2\text{O}-18\text{Al}_2\text{O}_3-71\text{SiO}_2$	$K_{\text{Na}^+,\text{K}^+} = 4 \times 10^{-4}$	0.1NaCl
	$10.4\text{Li}_2\text{O}-22.6\text{Al}_2\text{O}_3-67\text{SiO}_2$	$K_{\text{Na}^+,\text{K}^+} = 3 \times 10^{-3}$	
K^+	$27\text{Na}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3-68\text{SiO}_2$	$K_{\text{K}^+,\text{Na}^+} = 5 \times 10^{-2}$	0.1KCl
Li^+	$15\text{Li}_2\text{O}-25\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$	$K_{\text{Li}^+,\text{Na}^+} = 0.3$	0.1LiCl
Ag^+	$11\text{Na}_2\text{O}-18\text{Al}_2\text{O}_3-71\text{SiO}_2$	$K_{\text{Ag}^+,\text{Na}^+} = 10^{-3}$	0.1AgNO ₃

③ 流动载体膜电极

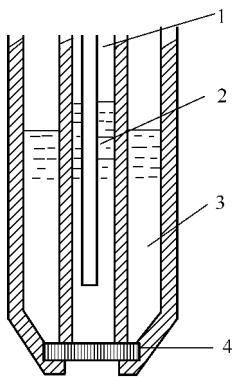


图 2-37 流动载体膜电极

- 1—内参比电极；
- 2—内参比溶液；
- 3—电活性物质；
- 4—惰性微孔膜

流动载体膜电极在较早的文献中称为液膜电极，其结构如图 2-37 所示。用半透膜或多孔膜把电极前端封住，管内充有非挥发性的且与水不相混溶的有机溶剂。在有机溶剂中溶有一种能与离子发生交换或络合作的有机试剂（亦称电活性物质），作为离子的定域体。它可以在有机相内自由流动。这些有机试剂具有一定的选择性，所以能做选择性电极的活性材料。这种形式的电极稳定性差，在生产及使用中均不方便。若把这些材料固定在聚氯乙烯（PVC）膜中制成如图 2-35 形式的流动载体膜电极，可改善电极的性能和延长电极的使用寿命，使离子选择电极的制备更加简便，应用更加广泛。流动载体电极的活性材料有两种。

a. 液体离子交换剂 例如 Ca^{2+} 离子选择电极使用的是二癸基磷酸钙 $[(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O})_2\text{PO}_2]_2^- \text{Ca}^{2+}$ 有机试剂, 有机溶剂为二正辛苯基磷酸 $[(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PO}]\text{C}_6\text{H}_5$ 。将上述试剂溶于溶剂中后放入图 2-37 的离子交换剂储室中即可制成钙电极。某些带正电荷的离子交换剂可用以制阴离子选择性电极。例如某些金属离子与邻菲罗啉 (*o*-phen) 生成带正电荷的络离子 $\text{M}(\text{o-phen})_3^{2+}$, 可与阴离子 ClO_4^- 、 NO_3^- 、 BF_4^- 等生成离子缔合物, 因而可用以制成这些阴离子电极。

b. 中性载体 中性载体是一种电中性的有机大分子, 在这些分子中大都具有带未共享电子对的中心空腔结构, 它只与具有适当电荷和原子半径的离子进行络合。因此通过选择适当的载体分子, 可使电极具有高度的选择性。中性分子与待测离子形成带电荷的络离子并可溶于有机膜相, 就形成了待测离子通过膜相迁移的通道而组成离子选择性电极膜。像缬氨霉素制成的钾离子电极, 对 K^+ 有很好的选择性。20 世纪 60 年代出现的冠醚类化合物, 可用以制得接近于缬氨霉素性能的钾离子电极。

流动载体膜电极的电极电位方程式可概括为

$$\varphi_i = K_i \pm \frac{0.0591}{n} \lg a_i \quad (2-45)$$

式中, i 为阳离子时取正号, i 为阴离子时取负号。常用的流动载体膜电极见表 2-12。

表 2-12 流动载体膜电极

电 极	膜 组 成	检测范围 (mol/L)	pH 值范围	主要干扰离子
Ca^{2+}	2-异辛基苯基磷酸钙	$10^{-1} \sim 5 \times 10^{-5}$	5~10	Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+}
Ba^{2+}	四甘酞双二苯胺	$10^{-1} \sim 5 \times 10^{-6}$		K^+ 、 Sr^{2+}
K^+ (川大 PVC 膜)	亚辛基双苯并-15-冠-5	$10^{-1} \sim 5 \times 10^{-6}$	4.5~10.8	Na^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+
K^+	缬氨霉素	$1 \sim 10^{-5}$	2~11	Cs^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+
Na^+	四甲氧基苯基 24-冠-8	$10^{-1} \sim 10^{-5}$		Cs^+ 、 K^+
Li^+	开链酰胺	$10^{-1} \sim 10^{-5}$		
Cu^{2+}	$\text{R-S-CH}_2\text{COO}^-$	$10^{-1} \sim 10^{-5}$	4~7	Fe^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+}

(4) 离子选择性电极的主要性能参数

① 响应斜率、线性范围与检测限 若离子选择性电极的电极电位随离子活度变化服从 Nernst 方程, 则称电极具有 Nernst 响应。通过实验, 可绘制出任一离子选择性电极的 φ - $\lg a$ 关系曲线, 如图 2-38 所示。曲线中直线部分 CD 段的斜率为实际响应斜率, 即在恒定温度下, 待测离子活度变化 10 倍引起电位值的变化。直线部分所对应的电活性物质的活度范围称线性范围, 测定时, 必须使待测离子活度在电极的线性范围内。

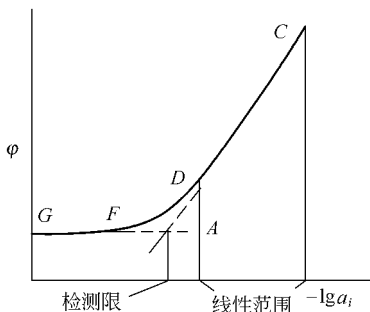


图 2-38 线性范围与检测限

检测限是离子选择性电极的一个重要性能指标, 它表明电极能够检测的待测离子的最低浓度。图 2-38 中两直线外推交点 A 所对应的待测离子的活度, 为该电极的检测下限。不论是线性范围还是检测限都随实验条件的变化而变化。

② 电极的选择性系数 事实上, 任何一支离子选择性电极都不只是仅对某一特定的离子 (i) 产生响应, 对共存的离子 ($j \cdots \cdots$) 也会产生不同程度的电位响应, 从而干扰待测离子 (i) 的测定。因此, 电极的电位应是所有响应离子的共同贡献, 其电位的表达式应为

$$\varphi = K + \frac{0.0591}{n_i} \lg (a_i + \sum K_{i,j} a_j^{n_i/n_j}) \quad (2-46)$$

式中, n_i 、 n_j 分别为 i 、 j 离子的电荷; $K_{i,j}$ 为电极的选择性系数。

选择性系数 $K_{i,j}$ 是表示电极选择性好坏的性能指标, 并定义为: 使离子选择性电极电位相同的变化时, 所需待测离子活度与干扰离子活度的比值, 即

$$K_{i,j} = \frac{a_i}{a_j^{n_i/n_j}} \quad (2-47)$$

如某一 pH 玻璃电极, 活度为 10^{-11} mol/L H^+ , 与活度为 1 mol/L 的 Na^+ 溶液对其电位的影响相同, 则该电极的选择性系数 $K_{H^+, Na^+} = 10^{-11}/1 = 10^{-11}$ 。这表示该电极对 H^+ 比对 Na^+ 的响应要灵敏 10^{11} 倍。 $K_{i,j}$ 越小, 电极的选择性越好。一般地, $K_{i,j}$ 值在 10^{-4} 以下时便不产生干扰。

③ 响应时间、稳定性和重现性 根据 1976 年 IUPAC 的建议, 离子选择性电极的响应时间是指从离子选择性电极和参比电极一起接触试液时算起 (或试液中待测离子浓度改变时算起), 到电位值稳定 (1mV 以内) 的某一瞬时所经过的时间。待测离子活度、共存离子的性质、膜的性质、温度等因素均影响着响应时间的长短, 一般为 2~15min。

电极的稳定性是指电极的稳定程度, 用“漂移”来标度。漂移是指在恒定组成和温度的溶液中, 离子选择性电极的电位随时间缓慢而有秩序地改变程度, 一般漂移应小于 2mV/24h。

电极的重现性是将电极从 10^{-3} mol/L 溶液中移入到 10^{-2} mol/L 溶液中, 往返三次, 分别测定其电位值, 用测得电位值的平均偏差表示电极的重现性。重现性反映电极的“滞后现象”或“记忆效应”。

(5) 电位分析方法 将离子选择性电极和参比电极同时浸入含待测离子的试液, 构成测量电池, 该电池的电动势与待测离子的活度满足以下关系

$$E = K \pm \frac{2.303RT}{nF} \lg a_i = K + S \lg \gamma_i c_i \quad (2-48)$$

在式 (2-48) 中, 是取正号还是负号取决于离子所带电荷的种类 (正或负) 和电极连接到电位计上的方法。由上式 (2-48) 可知, 电池电动势与 $\lg a_i$ 呈直线关系, 这是定量分析的基础。如若使活度系数 γ_i 固定不变 (即固定离子强度), 即可将其合并到常数项中, 式 (2-48) 可变为

$$E = K' + S \lg c_i \quad (2-49)$$

此时, 就可由电位值求得待测离子的浓度。

为了使活度系数保持不变, 必须固定离子强度。为此可向溶液

中加入大量的、对测定不产生干扰的惰性电解质,称为“离子强度调节剂 (ISA)”,使待测溶液和标准溶液具有相同的离子强度,使 γ 基本相同。有时为了消除试液中某些干扰离子的影响及控制溶液的 pH 值,在离子强度调节剂中还要加入适量的 pH 缓冲剂和一定的掩蔽剂,构成总离子强度调节缓冲液 (TISAB)。

下面介绍电位分析中常用的定量分析方法。

① 标准曲线法 标准曲线法是最常用的定量方法之一。具体做法是:配制一系列标准溶液,并加入与试液相同量、大量的 TISAB 溶液,分别测定其电动势,绘制 $E-\lg c$ 关系曲线,即标准曲线。再在同样的条件下,测出待测液的 E_x ,从标准曲线上查出待测离子的浓度。

② 标准加入法 标准曲线法要求标准系列和试液的离子强度保持一致,否则会因活度系数不同而引入误差。标准加入法在一定程度上可减小这一误差。具体方法是:准确量取浓度为 c_x 的待测液 $V_x(\text{mL})$,测得其电动势为 E_x ,则

$$E_x = K' + S \lg c_x \quad (2-50)$$

其中

$$S = \frac{2.303RT}{nF}$$

然后加入浓度为 c_s 、体积为 V_s 的标准溶液,测得其电池电动势 E_{x+s} , 则

$$E_{x+s} = K' + S \lg \frac{c_x V_x + c_s V_s}{V_x + V_s} \quad (2-51)$$

将式 (2-50) 和式 (2-51) 联立求解得

$$c_x = \left(10^{\frac{n(E_{x+s} - E_x)}{S}} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right)^{-1} \frac{c_s V_s}{V_x + V_s} \quad (2-52)$$

通常,加标准溶液的体积比试液体积小得多(一般不得超过试样体积的 1/100),试液成分变化很小,所以

$$V_x + V_s = V_x$$

故

$$c_x = (10^{\frac{n(E_{x+s} - E_x)}{S}} - 1)^{-1} \frac{c_s V_s}{V_x} \quad (2-53)$$

由于是在同一溶液（只是待测离子浓度稍有不同）中进行测定，活度系数变化小，仅需要一种标准溶液，操作简便快速，根据测得的 E_x 和 E_{x+s} 值，就可以求出待测物质的含量。该法适用于组成不清楚或复杂样品的分析。结果的误差取决于假设条件中 S 、 K 等在加入标准溶液前后能否保持一致。测定时， c_s 、 V_s 、 V_x 必须准确测量，且一般要求 $V_x \geq 100V_s$ ， $c_s \geq 100c_x$ ，使 ΔE 在 15~40mV 之间，此时测定的准确度高。

③ 格氏 (Gran) 作图法 格氏作图法的测定步骤与标准加入法相似，只不过是 Willmann 方程表示为另一种形式，并用另一种方式作图计算被测离子的浓度。将测定 E_{x+s} 的算式重排得

$$E_{x+s} + S \lg(V_x + V_s) = K' + S \lg(c_x V_x + c_s V_s)$$

$$\frac{E_{x+s}}{S} + \lg(V_x + V_s) = \frac{K'}{S} + \lg(c_x V_x + c_s V_s)$$

$$(V_x + V_s) 10^{\frac{E_{x+s}}{S}} = 10^{\frac{K'}{S}} (c_x V_x + c_s V_s)$$

令 $k = 10^{\frac{K'}{S}}$ ，则

$$(V_x + V_s) 10^{\frac{E_{x+s}}{S}} = k(c_x V_x + c_s V_s) \quad (2-54)$$

每次添加标准溶液 V_s 后测定 E_{x+s} 值，根据上式计算出 $(V_x + V_s) 10^{\frac{E_{x+s}}{S}}$ 值后，以它为纵坐标， V_s 为横坐标作图，可得一条直线（参见图 2-39）。延长直线使之与横坐标轴相交，得到负的 V_s 值，此时的纵坐标值为零。即

$$(V_x + V_s) 10^{\frac{E_{x+s}}{S}} = 0$$

故，由上式得

$$k(c_x V_x + c_s V_s) = 0$$

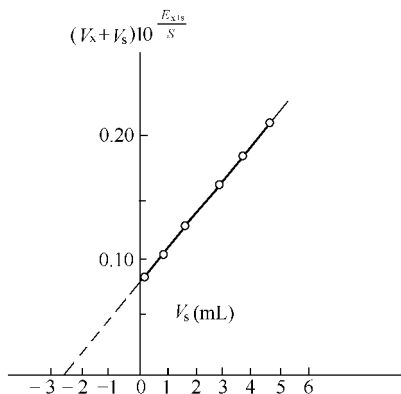


图 2-39 格氏作图法

因而

$$c_x = -\frac{c_s V_s}{V_x} \quad (2-55)$$

根据上式即可求得 c_x 。

(6) 电位分析法的仪器 电位分析法的测定系统包括指示电极、参比电极、试样容器、搅拌装置及测量电动势的仪器。电动势的测量可以使用精密毫伏计。对测试仪器的要求，主要是要有足够高的输入阻抗和必要的测量精度与稳定性。

离子选择性电极的阻抗以玻璃电极最高，可达 $10^8 \Omega$ 。因此要求使用的仪器是高输入阻抗的电子毫伏计，其输入阻抗不应低于 $10^{10} \Omega$ 。输入阻抗愈高，通过电池回路的电流愈小，愈接近在零电流下测试的条件。

采用离子选择性电极法测量离子活度时，如欲使测定误差控制为约 $\pm 1\%$ 左右，通常需要使电极电位的测定精度达到 0.2 mV 数量级。因此用作离子选择性电极电位测定的离子计或电子毫伏计，其电位测量的精度较一般 pH 值测定的要求高（作 pH 值测定的时， 0.1 pH 单位的测量误差相当于电极电位 6 mV 的变化）。

对仪器的另一要求是稳定性。用仪器直读或标准曲线法进行测定时，在仪器定位或标准曲线绘制后，仪器的零漂或读数值变化都将直接影响测定结果。

由上述可见，使用离子选择性电极进行直接电位分析对测试仪器有较高的要求。应根据测定时要求的精度选择适当的精密酸度计或离子计。

三、极谱分析法

根据物质在电解过程中的电流-电压曲线进行测定的电化学分析法称为伏安分析法（简称伏安法）。以滴汞电极作为工作电极的伏安分析法称为极谱分析法（简称极谱法），因此，极谱法属于伏安法中的一类。

1. 极谱分析基本原理

经典极谱分析的基本装置见图 2-40。电解池的一极为滴汞电

极，它和电解池的负极相连（通常作阴极），汞自毛细管滴入电解池溶液中。采用滴汞电极的目的是为了使电极表面保持新鲜状态，避免电解过程中可能析出的金属残留在电极表面而引起电极表面性质的改变。另一电极是具有较大面积的汞池电极或甘汞电极，它和电池的正极相连。

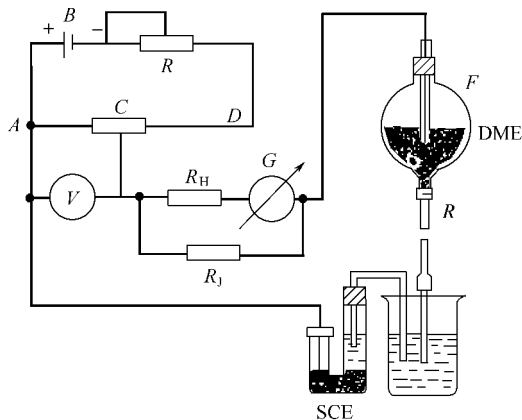


图 2-40 经典极谱电解装置示意图

极谱法所用电池可表示如下。

汞滴 | 试液（含支持电解质）|| KCl(饱和) | Hg_2Cl_2 | Hg

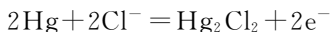
在图 2-40 中，B 是直流电源，R 为可变电阻，AD 为均匀的滑线电阻，加在电解池两极间的电压通过改变 C 的位置来调节，并由伏特计 V 来指示。滴汞电极表面积较小，在电解过程中电流密度较大，使电极周围液层的离子浓度与本体溶液的离子浓度相差较大，形成浓差极化，故滴汞电极称为极化电极，其电极电位随外加电压的改变而改变很大，而其电流变化却很小。大面积的甘汞电极、汞池电极在电解时的电流密度较小，不易发生浓差极化，故叫去极化电极。其电极电位随外加电压的改变而改变极小，而其电流变化却很大。

现以 Cd^{2+} 测定为例，来说明极谱法的基本原理。分析时把低浓度的 Cd^{2+} （约 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ）试液加到电解池中，加入 KCl 作

为支持电解质,使其浓度约为 0.1mol/L ,用以消除溶液中待测离子的对流和迁移而产生电流及减小溶液的内阻。通入氮气或氢气以除去溶解于溶液中的氧。控制汞滴滴出速度在每 $3\sim 4$ 秒/滴,移动接触点 C ,使两电极上的电压自零逐渐增加。在外加电压未达到 Cd^{2+} 的分解电压前,只有微小的电流通过检流计 G ,该电流称为残余电流。这是由于溶液中常含有微量的可还原杂质及由于滴汞电极在不断地改变面积而引起的充电电流(或电容电流)所造成的。当外电压增加到 Cd^{2+} 的分解电压时, Cd^{2+} 开始电解,此时滴汞电极上发生还原反应



在阳极,汞发生氧化反应



此时电压稍稍增加,电流就迅速增加,但当外加电压增加到一定数值时,由于发生浓差极化而使电流达到极限值,即极限电流。由极限电流减去残余电流后的电流称为扩散电流。它是由于电极表面离子浓度与主体溶液中离子浓度之间存在一定浓度梯度,使离子从主体溶液往电极表面扩散,在电极上发生反应而产生的电流。根据测定的数据可以绘制电流-外加电压图。因为在极谱分析中,主要观察极化电极(发生浓差极化的电极)在改变电位时相应的电流变化情况,因此电流-滴汞电极电位曲线更重要。若以饱和甘汞电极为阳极(其电位为 φ_{sce}),滴汞电极为阴极(电位为 φ_{de}),则它们与外加电压 U 的关系为

$$U = (\varphi_{\text{sce}} - \varphi_{\text{de}}) + iR$$

在极谱电解过程中,电流一般很小,电解电路的总电阻 R 也不大, iR 值可忽略,则

$$U = \varphi_{\text{sce}} - \varphi_{\text{de}}$$

电解时通常使用大面积汞池电极或甘汞电极,故可认为电解过程中,阳极不极化,阳极电极电位不变,用 E_{de} (vs. SCE) 表示相对于饱和甘汞电极的滴汞电极电位,则有

$$U = -\varphi_{\text{de}}$$

可见,一般情况下滴汞电极的电位完全受外加电压控制,因此, $i-\varphi_{\text{de}}$ 曲线与 $i-U$ 曲线接近重合,此 $i-\varphi_{\text{de}}$ 曲线称为极谱波(如图 2-41 所示)。因为在滴汞电极中汞滴是周期性落下的,所以扩散电流呈周期性的重复变化,因此所得的极谱曲线呈锯齿状。波的高度(扩散电流 i_d)与 Cd^{2+} 的浓度

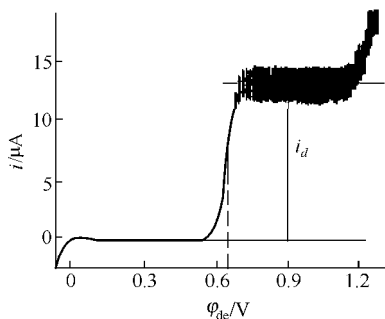


图 2-41 Cd^{2+} 的极谱波

有关,因而可作为定量分析的基础。电流等于扩散电流一半时的滴汞电极的电位称为半波电位 $\varphi_{1/2}$,在一定条件下,不同物质有不同的 $\varphi_{1/2}$,这是极谱定性分析的依据。

2. 极谱定量分析

如上所述,极谱分析法是以测量滴汞电极上的扩散电流 i_d 为基础的。扩散电流的大小遵循尤科维奇方程式

$$i_d = 607nD^{\frac{1}{2}}m^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}}c \quad (2-56)$$

式中, i_d 为平均扩散电流, μA ; n 为被测离子在电极反应中转移的电子数; D 为被测离子在溶液中的扩散系数, cm^2/s ; m 为滴汞的流速, mg/s ; t 为测量 i_d 时滴汞周期, s ; c 为溶液中被测量离子的浓度, mmol/L 。在一定条件下, n 、 D 、 m 、 t 均为常数,令

$$K = 607nD^{\frac{1}{2}}m^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}}$$

则

$$i_d = Kc \quad (2-57)$$

即扩散电流与离子浓度成正比,这是极谱定量分析的根据。极谱定量分析方法一般分为如下几种。

(1) 标准曲线法 配制含有不同浓度的被测物质的标准系列,在相同实验条件下,分别测定各标准溶液的扩散电流(波高)值,以扩散电流(波高)为纵坐标,标准溶液的浓度为横坐标绘制标准

工作曲线。然后,在相同条件下测定未知试液的扩散电流,最后,从标准曲线上用内插法求得未知试液中被测物的浓度。

(2) 标准加入法 先取浓度为 c_x 的未知试液 $V_x(\text{mL})$,在一定条件下测得扩散电流(以波高表示)为 h_x ,然后加入浓度为 c_s 标准溶液 $V_s(\text{mL})$,在相同条件下测得扩散电流(波高)为 h_{x+s} ,根据扩散电流方程有

$$h_x = Kc_x$$

$$h_{x+s} = K \frac{c_x V_x + c_s V_s}{V_x + V_s}$$

所以

$$c_x = \frac{c_s V_s h_x}{(V_x + V_s) h_{x+s} - V_x h_x} \quad (2-58)$$

当 V_s 与 V_x 相比可以忽略不计 ($V_s \leq V_x$) 时,上式简化为

$$c_x = \frac{c_s V_s h_x}{V_x (h_{x+s} - h_x)} \quad (2-59)$$

(3) 直接比较法 在相同实验条件下,分别测定已知浓度为 c_s 的标准溶液的扩散电流 h_s 与未知试液的扩散电流 h_x ,则未知试液中被测物质的浓度 c_x 可由下式计算

$$c_x = \frac{h_x}{h_s} c_s \quad (2-60)$$

值得注意的是,只有在未知试液和标准溶液基体完全匹配的条件下,直接比较法才能获得准确的测量结果。

3. 单扫描极谱法

单扫描极谱法与前述经典极谱相似,也是根据电流-电压曲线来进行分析的。所不同的是加到电解池两电极的电压扫描速度不同。经典极谱法的电压扫描速度约为 3mV/s 左右,要获得一个极谱波需要用近百滴汞。而单扫描极谱法的电压扫描速度一般为 250mV/s ,而且是在一个汞滴形成过程的后期施加,在一个汞滴上就可以获得一个完整的电流-电压曲线图。由于扫描速度很快,只有采用长余晖的阴极射线示波器才能在一个汞滴上观察其电流-电压曲线,因此过去曾称为示波极谱法。

单扫描极谱仪的工作原理如图 2-42 所示。在极谱电解池两个电极上加一个随时间作线性变化的直流电压（锯齿波） U 。所得的极谱电解电流在电阻 R 上产生一个电位降 iR ，将此 iR 电位降经放大后加到示波器的垂直偏向板上，同时将加在电解池两个电极上的电压经放大后加到示波器的水平偏向板上。这样就可示波器的荧光屏上观察到完整的 iU_{de} 曲线，如图 2-43 所示。由于这种方法外加电压变化速度很快，电极表面附近的被测物在电极上迅速起电化学反应，因此电流急剧增加。随后当电压再增加时，由于扩散层厚度增加而使电流又迅速下降。因而所得电流-电压曲线出现峰形，电流的最大值称为峰值电流，以 i_p 表示。峰值电流所对应的电位称峰值电位，以 E_p 表示。

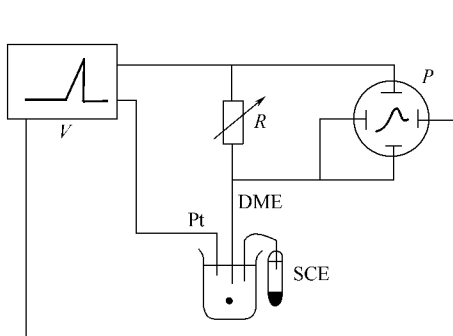


图 2-42 单扫描极谱仪工作原理

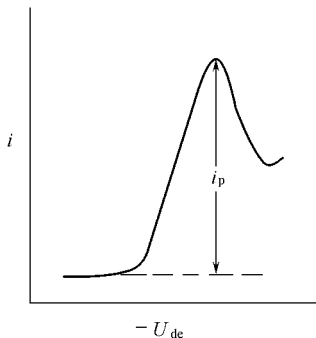


图 2-43 单扫描极谱波形

由图 2-42 可见，在示波极谱仪中采用了三电极体系，即在滴汞电极（DME）和参比电极（SCE）之外，还增加了一个辅助电极（亦称为对电极，一般用铂电极），以确保滴汞电极的电位完全受外加电压所控制，而参比电极电位则保持恒定。

对于可逆电极反应，单扫描极谱的扩散电流方程式为

$$i_p = K n^{\frac{3}{2}} D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} A c \quad (2-61)$$

式中， i_p 为峰值电流，A； n 为电子转移数； D 为扩散系数， cm^2/s ； v 为电压扫描速率， V/s ； A 为电极面积， cm^2 ； c 被测物

的浓度, mol/L。

因此, 在一定条件下, 峰电流的大小与被测物的浓度 c 成正比, 这是单扫描法定量分析的基础。从上式可看出影响峰值电流的一些因素。 i_p 与 $v^{1/2}$ 成正比, 扫描速率大, 有利于提高灵敏度, 但电容电流也随 v 而增大, 故 v 也不宜过大。

单扫描极谱的原理与经典极谱法基本相同, 因此一般说来其应用范围是相同的。但在单扫描法中, 由于电压扫描速度很快, 因此电极反应的速度对电流的影响很大。对电极反应为可逆的物质, 极谱图上出现明显的尖峰状; 对于可逆性差或不可逆反应, 由于其电极反应速度较慢, 跟不上电压扫描速度, 所得图形的尖峰就不明显或甚至没有尖峰, 因此灵敏度低。除此之外, 单扫描极谱法还具有下述一些优点:

① 灵敏度高, 检测限一般可达 10^{-7} mol/L, 甚至可达 5×10^{-8} mol/L, 比经典极谱法高 2~3 个数量级;

② 测量峰高比测量波高易于得到较高的精密性;

③ 方法快速、简便, 由于扫描速度快, 并只需在荧光屏上直接读取峰高, 只需几秒至十几秒钟就可完成一次测量;

④ 分辨率高, 此法可分辨两个半波电位相差 35~50mV 的离子;

⑤ 前还原物质的干扰小, 在数百甚至近千倍前还原物质存在时, 不影响后还原物质的测定。这是由于在电压扫描前有 5s 的静止期, 相当于电极表面附近进行了电解分离;

⑥ 由于氧波为不可逆波, 其干扰作用也就大为降低。因此分析前往往可不除去溶液中的溶解氧。

4. 极谱分析的应用及发展

极谱分析的应用很广泛, 原则上, 凡能在滴汞电极上起反应的物质都可用极谱分析法测定。其中最常用极谱进行分析的元素有 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、In、Tl、As、Sn、Pb、Bi 等, 许多有机化合物, 如醛、酮、醌、不饱和酸类等也可用极谱法测定。除此而外, 极谱法还是研究各类电极过程、氧化还原过程、

表面吸附过程以及络合物组成的重要手段。

四、溶出伏安法

溶出伏安法使用悬汞、汞膜或其他固体电极作工作电极，首先使待测离子在一定电位下电解富集在工作电极上，然后反向扫描改变工作电极电位使在其上的沉积物溶解回溶液中，记录溶出过程中的 $i-E$ 曲线（如图 2-44）。溶出曲线的峰电流 i_p 与待测物质的浓度 c 有关，据此可以定量，溶出曲线的峰电位 E_p 与待测物质的半波电位 $\varphi_{1/2}$ 有关，据此可以定性。

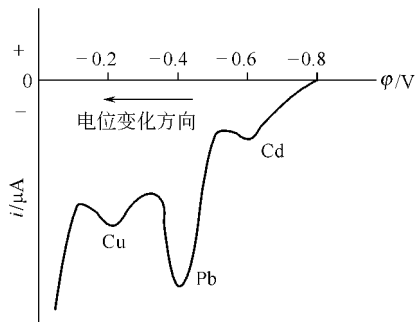


图 2-44 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的溶出伏安图

测定条件：1.5 mol/L HCl，悬汞电极，富集电位 0.8 V

溶出伏安法根据溶出过程中待测物质在工作电极上发生的是氧化或是还原反应，分为阳极溶出伏安法（溶出是氧化反应）和阴极溶出伏安法（溶出是还原反应）两大类。

溶出伏安法在记录伏安曲线前增加了电解富集步骤，使待测组分浓集到小面积的工作电极中，使待测物浓度大大提高。还因采用了固定面积的工作电极，减小了电容电流的影响。因而与各种极谱法配合使用后，其检测限一般都比原有的正向极谱法低 2~3 个数量级，灵敏度大大提高。适用于各种痕量物质的测定。

溶出伏安法在原有正向极谱法的基础上开展工作，只需增添磁力搅拌器、秒表计时器及汞或非汞固体电极等配件即可，方法简便易行。

溶出伏安法已广泛应用于纯金属、半导体、水质、土壤、生物材料及化学试剂等的分析中，现代化的多功能电分析仪器上一般都设有溶出伏安法这一装置。

参 考 文 献

- [1] 李金英. ICP-MS 在环境分析中的应用研究, 质谱学报, 1996, 17 (3), 18~24
- [2] 孙玉岭, 陈明生, 王玉萍. 微波溶样 ICP-MS 测定海产品中十六种元素, 光谱学与光谱分析, 1999, 19 (4): 601~603
- [3] 李冰, 尹明. 电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中超痕量稀土氧化物干扰的研究, 质谱学报, 1999, 20 (3): 117~118

基本参考文献

- 1 韦进宝, 钱沙华. 环境分析化学, 北京: 化学工业出版社, 2002
- 2 武内次夫, 铃木正己. 原子吸收分光光度分析, 日本: 科学出版社, 1975
- 3 郭玉生, 赵永魁. 有机物的原子光谱分析, 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1997
- 4 林树昌, 曾泳淮. 分析化学 (仪器分析部分), 北京: 高等教育出版社, 1994
- 5 何金兰, 杨克让, 李小戈. 仪器分析原理, 北京: 科学出版社, 2002
- 6 高鸿等. 仪器分析, 南京: 江苏科学技术出版社, 1986
- 7 黄秀莲. 环境分析与监测, 北京: 高等教育出版社, 1989
- 8 美国环境保护局编. 中国环境监测总站, 中国科学院生态环境研究中心, 北京市环境监测中心译. 固体废物试验分析评价手册, 北京: 中国环境科学出版社, 1992
- 9 国家环保局水和废水监测分析方法编委. 水和废水监测分析方法, 北京: 中国环境科学出版社, 1989
- 10 中华人民共和国国家标准. 原子吸收光谱分析法通则 (GB/T 15337—94)
- 11 江祖成, 陈新坤, 田笠卿等. 现代原子发射光谱分析, 北京: 科学出版社, 1999
- 12 陈隆懋, 邵友彬等译. 感耦等离子体在原子光谱中的应用, 北京: 人民卫生出版社, 1992

- 13 陈新坤. 电感耦合等离子体光谱法原理和应用, 天津: 天津科学技术出版社, 1991
- 14 王小如, 李玉珍译. ICP 发射光谱分析. 北京: 化学工业出版社, 1987
- 15 符斌等译. ICP 光谱分析指南. 北京: 冶金工业出版社, 1991
- 16 沈兰荪. ICP-AES 光谱干扰校正方法的研究, 北京: 北京工业大学出版社, 1997
- 17 尹明, 李冰译. 电感耦合等离子体质谱手册, 北京: 原子能出版社, 1997
- 18 江祖成等. 稀土元素分析化学, 北京: 科学出版社, 2000
- 19 严凤霞, 王筱敏. 现代光学仪器分析选论, 上海: 华东师范大学出版社, 1992
- 20 北京大学化学系仪器分析教学组. 仪器分析教程, 北京: 北京大学出版社, 1997
- 21 刘约权. 现代仪器分析, 北京: 高等教育出版社, 2001
- 22 奚治文, 曾永昌, 向立人等. 仪器分析, 成都: 四川大学出版社, 1992
- 23 张正奇. 分析化学, 北京: 科学出版社, 2001
- 24 朱明华. 仪器分析 (第三版), 北京: 高等教育出版社, 2001
- 25 林树昌, 曾泳淮. 化学分析 (仪器分析部分), 北京: 高等教育出版社, 1994

第三章 分析应用技术

第一节 标准溶液及试样溶液的制备

一、水及试剂的要求

在环境样品的分析中，被测金属离子的含量大多是很低的，可达微克/升、纳克/升级，甚至更低。因此对水及试剂纯度的要求是很高的。

通常情况下，采用去离子水或蒸馏去离子水。对于纳克/升级或更低的痕量分析，则对水的要求更高，需要高纯水，如亚沸石英蒸馏水或混合床式纯水（强酸型+强碱型树脂），其最高电阻率可达 $18\text{M}\Omega/\text{cm}$ (25°C)。

无机酸也是常用的试剂，在样品处理中以盐酸、硝酸最为常见，有时也用硫酸、高氯酸、过氧化氢、氢氟酸等，一般情况下可用优级纯的试剂，痕量元素的分析尤其需要控制试剂空白。对试剂纯度的要求，与待测元素含量和试剂用量有关，待测元素含量愈低或试剂用量愈大，对试剂纯度要求愈高。当试剂用量是试样量的 10 倍时，试剂纯度应比待测元素含量低 2 个数量级。对选用的试剂，可通过测定试剂空白确定是否可用，若待测元素量 ≥ 10 倍空白值，说明该试剂符合要求；否则，可采用化学法进行提纯。总之，采用高纯水、高纯试剂或减少试剂用量是降低空白的主要措施。

二、容器、设备等的要求

实验室、储存、处理样品所用试验器皿是用各种各样材料制成的，如化学玻璃、化学瓷、石英、塑料以及金属等。当这些器皿与样品（尤其是溶液）接触时，可能以各种方式影响待测元素的浓

度，如容器壁的吸附作用，可能降低待测元素的浓度；容器材料的组分被浸出，将增大待测元素的浓度以及容器清洗不净或清洗不当（铬酸洗液洗涤玻璃容器后，因清洗不干净造成铬的污染）造成的待测元素浓度的增加等。

在加热蒸发和升温溶解样品等持续时间较长的分析操作中，以及当用容器储存样品溶液、标准溶液和试剂溶液时，器皿对溶液组成的影响尤其明显。为了避免这些情况的出现，可采取以下一些措施。

1. 运用适宜的清洗技术

玻璃一般采用 1 : 1 HNO_3 或 HCl 清洗或浸泡，不用铬酸洗液。如使用铬酸洗液，清洗时可用 EDTA-NH_3 清洗掉玻璃中吸附的铬。用于痕量分析的容器，使用前应彻底洗净，必要时，可在淋洗或浸提后用硝酸蒸气清洗。

2. 选用合适材料制作的器皿

样品制备及分析时应根据待测元素的种类，选择适宜的器皿。常用的实验室玻璃器皿对痕量元素分析是不适宜的，应选用高纯、惰性材料制成的器皿，如聚四氟乙烯、高压聚乙烯、石英等。

三、标准溶液的制备

在金属离子的分析中，标准溶液的配制将使用直接影响分析结果的准确度；制备的标准溶液要适应分析试样，否则会带来严重的系统误差。配制标准溶液时一般应遵循以下原则。

① 配制标准溶液的物质应是纯度高、组成与化学式完全相符、性质稳定的基准物质。常用高纯度金属或相应的盐类配制。金属在称量前，要磨光和用酸清洗，以除去表面的氧化层。必要时盐类物质需要进行干燥处理。

② 标准储备液一般配制为浓度 1mg/mL ，多数元素的标准溶液需加少量无机酸以利储存。不同元素的标准溶液保存时间不同，大于 $1\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液视元素不同可保持数天或更长，浓度小于 $1\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液应现用现配。

③ 标准储备液一般应存放在惰性材料容器中，以避免容器内

壁的吸附和解吸作用导致标准溶液浓度的降低以及沾污。含有氟离子的标准溶液，只能用塑料瓶储存；遇光易分解的元素应储存在棕色瓶中（如 Au、Ag 等）；所有标准溶液都应存放在清洁、低温和阴暗的地方。

④ 配制标准系列时，标准溶液的组分要尽可能与试液相似。标准的个数应根据标准曲线的弯曲程度确定，直线性较好的一般取 3~5 个点，曲线弯曲时应增加点数，以获得更加准确的校准曲线。

四、标准物质的应用

在环境样品的分析过程中，标准物质可以评价分析结果及分析方法的可靠性，检验分析仪器的可靠性（精密度、准确度），可以作为工作标准绘制工作曲线直接测定样品。

所谓标准物质是已准确地确定了一个或多个特性量值，很均匀、稳定的物质。所谓特性量值是指物质的物理性质、化学成分（主体和痕量物质的量）、工程参数等。该物质有最接近于真值的保证值，用来作为统一量值的计量标准。标准物质的定值一般有两种方法，即：用权威方法对标准物质定值（指绝对测量法、重量法、容量法、库仑法）和用相对方法对标准物质定值（8~10 个权威实验室用 2~3 种原理不同的方法测量）。

标准物质分为一级标准物质和二级标准物质。一级标准物质是指用绝对测量法或其他准确可靠的方法确定其保证值，准确度高、经过权威机构审查批准，并附有证书的标准物质。我国将经中国计量测试学会标准物质专业委员会技术鉴定、国家计量局批准颁布、并带有证书的标准物质定为一级标准物质，并将其编入国家标准物质目录。二级标准物质是一般科研单位与生产部门为了满足自身和本行业的需要而研制的工作标准物质，它的保证值是通过与一级标准物质直接比较或用其他准确可靠的方法测试而获得的。

中国现有的环境标准物质有：标准水样如镉、铅、汞等；固体标准物质如土壤、沉积物、树叶、煤、大米粉、头发等以及标准气体等。美国标准局（NBS）的环境标准物质有：水中痕量元素、燃料中痕量元素、煤中痕量元素、城市尘埃中痕量元素等。

标准物质的选取一般遵循如下原则。

① 标准物质的组成成分与被测样品的组成越接近越好。这样能最大限度地消除基体对测定的影响。

② 标准物质的取样量应不小于证书规定的最小取样量。否则由于样品的均匀性造成的分析误差难以避免。

③ 用标准物质评价分析方法时应选择浓度水平接近方法定量上限与下限的两个标准物质；若用标准物质做控制样品时，应选择与被测样品浓度相近的标准物质；若用标准物质做标准曲线时，被测样品浓度应在标准曲线浓度范围内。

除了选择具有相同基体组成和适宜含量范围的标准物质外，还应选择物理形态和表面状态适宜的标准物质。

五、试样溶液的制备

1. 试样溶液制备应注意的问题

不同试样的制备方法各不相同，一般来讲应满足以下几点。

① 取样应有代表性。正确的取样方法应该视试样的均匀性、待测元素的含量、分析方法和对测量精度的要求相应称取样品，且称量必须准确，取样必须有代表性。

② 固体试样原则上能用酸溶解完全的，就不用碱溶解。否则碱溶法不仅费时，而且试剂量大，易造成污染。

③ 试液黏度以小为宜，应适量控制盐和酸的浓度。一般情况下，试液中含盐量应控制在1%左右。

试样处理是产生系统误差的主要原因。多数试样首先需要进行消化分解才能测定，常用的消化方法有两种。第一种是干灰化法，由于挥发作用，特别是挥发性元素或易形成挥发化合物的元素的损失是很明显的；熔融需要较高的温度，较易出现挥发损失和试剂沾污的问题。另一种是酸消化分解法，消耗试剂较多，易造成试样污染，增加空白值。因此，相对安全的消化装置是用高压釜增压消化，或用微波消化。

容器是造成分析误差的另一个原因。一方面由于淋洗不当和表面解析易引起沾污，另一方面由于容器材料的吸附使浓度降低，在

实际消解样品时应尽量避免这种情形的发生。

2. 试样的常用消化方法

(1) 高温灰化法 高温灰化法是利用热能分解试样有机成分,使待测元素变成可溶状态的处理方法。其过程为:准确称取试样(视样品具体情况而定)于坩埚中(如铂坩埚、石英坩埚、瓷坩埚、热解石墨坩埚等),先置于电炉上进行低温碳化,直至无烟。再放入马弗炉中,由低温升至 $375\sim 600^{\circ}\text{C}$ 左右,至试样灰化完全(温度及时间视样品及待测元素而定)。冷却后,用无机酸浸取灰分,用去离子水定容待测。

高温灰化方法具有操作简单、污染小、适宜于大量试样测定等优点,但也存在易挥发元素损失严重、待测元素沾壁及滞留在酸不溶物上造成损失等缺点。

在灰化前加入适量的助灰化剂,可减少挥发损失和沾壁损失,常用助灰化剂有: MgO 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 HNO_3 、 H_2SO_4 等。 HNO_3 加速有机物破坏,可适当降低灰化温度,减少挥发损失; H_2SO_4 能使挥发性较大的氯酸盐转化为挥发性较小的硫酸盐,如硫酸可使灰化温度升高到 980°C ,镉、铅未发现明显损失^[1];As、Cu、Ag 在灰化时加入 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$,可避免灰化时的挥发损失。这是由于 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 分解为 NO_2 和 MgO ,可促进氧化并稀释灰分,减少灰分与坩埚壁的总接触面积。

(2) 湿消化法 湿消化法是用浓的强氧化性酸或强氧化剂的作用破坏有机成分,使待测元素以可溶形式被溶解。其基本方法是:准确称取预处理后的试样于适宜烧杯中(视样品及待测元素而定),加入适量消化剂,于 200°C 以下加热到消化液清亮(否则应补加消化剂),蒸发剩余的少量液体,用去离子水溶解,定容后待测。

常用消化剂有 HNO_3 、 HClO_4 、 H_2SO_4 、 HF 、 H_2O_2 、 KMnO_4 等,在消化过程中应避免产生易挥发性物质,避免有新的沉淀形成。如样品含钙量高则可不用 H_2SO_4 ;某些硫酸盐(如 Pb^{2+} 、 Ag^+ 、 Ba^{2+})和氯酸盐(如 Pb^{2+} 、 Ag^+ 等)呈不溶性,不宜使用硫酸或高氯酸;火焰原子吸收法测定时,由于硫酸易产生分

子吸收一般不用硫酸；石墨炉原子吸收避免用硫酸和高氯酸，因其基体干扰严重。

湿消化法的优点为设备简单、操作方便，待测元素挥发损失小。缺点是加入的试剂量大、空白值高。某些元素在一定情况也可能造成损失；如测定汞时，如果用开口烧瓶消化，则有很大损失，必须配以闭合回流冷凝装置。

(3) 密封加压消解法 在密封的容器中通过适当提高温度，使容器内压力增大，提高反应的消化碰撞概率，可提高反应效率，这样样品破坏比较彻底，可获得良好的分解效果。

这种消化方法的优点主要有试样组分无挥发损失、试剂用量少、空白值低、重现性好、容器壁的溶出及吸附少、对操作人员及环境污染少、操作简单、分解效果好等。缺点是在打开盖前不能观察反应状况及判断反应是否完全、溶样时间较长、不能满足快速分析、溶样器价格较高、对大量样品分析有局限性。

现用的密闭溶样器，大多采用聚四氟乙烯密闭溶样器。其基本结构由聚四氟乙烯材料制的内筒以及使内筒密封耐压的不锈钢外套组成。其消化剂视样品情况有硝酸+过氧化氢、硝酸+高氯酸等。

(4) 微波消解法 微波溶样是利用被分析物质的极性分子在微波电磁场中快速转向和定向排列，从而产生振动、撕裂和相互摩擦，同时产生很高的热量，试样与试剂的接触面不断快速更新，从而加速了试样分解。试样颗粒与酸之间的良好接触是迅速溶解的关键。

其优点是增湿增压快，提高了酸分解试样的效率，缩短了溶样时间；所需试剂少，空白值低；避免了挥发损失和交叉污染；由于密闭分解，有利于还原型物质的分析测试。缺点是某些试样不能完全分解；进入溶液的一些组分，有时生成沉淀而使结果偏低；一次溶样数量太少，需进一步改进；为提高耐压能力和耐高温能力，容器往往做得粗大笨重。

溶样器皿必须用能被微波穿透的材料制成，如玻璃、陶瓷、塑料等。早期使用敞开式容器，构成材料是玻璃、聚四氟乙烯及聚碳

酸酯等，敞开式的温度只能到溶剂的沸点，酸易蒸发造成腐蚀，易发生交叉污染和试样溅跳及待测元素的挥发损失^[2]。现在大多使用密闭式容器，由于这种容器可导致高温高压，因而获得了更好的溶解效果，且待测物和溶剂不易挥发损失，试剂用量少，空白值低，可显著降低检测限。密闭容器材料目前主要采用聚四氟乙烯。对不同样品采用不同的消解液，常用消解液有 HNO_3 、 $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ 、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 等。

应用微波消解法消解样品，还可以用碱熔分解试样。如将试样置于刚玉坩埚内加 6~8 倍氢氧化钠，再将坩埚放入 150mL 烧杯中，盖上表皿放入微波炉内。选择不同功率和时间进行熔融试验，可成功消解岩石样品^[3]。碱熔法无酸雾产生，可避免对微波炉的损坏。

(5) 有机溶剂溶解法 该法适用于含油、润滑脂或含蜡试样，对原油分析特别有效。可直接将样品用适当溶剂溶解或稀释并用同样的溶剂制备有机金属标准溶液供原子吸收或 ICP 直接测定。

重油常用二甲苯或 MIBK 作为溶解稀释剂；润滑油常用二甲苯、MIBK、或二甲苯与乙酸的混合溶剂，或二甲苯与 MIBK 混合溶剂作溶解稀释剂；燃料油常用二甲苯、MIBK 作溶解稀释剂；食用油常用 MIBK 作溶解稀释剂。

第二节 分离富集技术

一、概述

1. 分离与富集的必要性

在环境分析中，经常会遇到比较复杂的试样，在测定其中某一组分时，共存的其他组分可能会产生干扰，有时通过控制分析条件或采用掩蔽法又不能消除干扰，此时就需要将待测定组分与干扰组分分离。在有些试样中，待测组分的含量很低，而现有测定方法的检测限又不够低，这时必须先对待测组分进行富集，然后进行测定。对于这种情况，富集过程也就是分离过程。

通过分离密集, 可将待测组分与干扰组分分开, 将待测物组分的浓度提高, 降低方法检测限, 提高分析结果的精密度和准确度, 并可扩大测定技术的应用范围。

2. 分离富集方法的评价

对分离的要求是分离要完全, 即干扰组分应被减少至不再干扰被测组分的测定; 被测组分在分离过程中的损失要小至可忽略不计; 同时选用的分离富集方法应简便。被测组分的损失, 可用回收率 R_T 来衡量

$$R_T = \frac{Q_T}{Q_T^0} \times 100\%$$

式中, Q_T^0 为分离前待测物质的量; Q_T 为分离后测得的待测物质的量。

回收率越高越好, 但是在分离过程中, 被测组分难免有损失。在实际工作中, 常用加入法来测定回收率。对回收率的要求随被测组分的含量不同而不同: 在一般情况下, 对质量分数大于 1% 的组分, 回收率应为 99.9%~100.1%; 对质量分数为 0.01%~1% 的组分, 回收率应为 99%~101%; 质量分数低于 0.01% 的痕量组分, 回收率为 90%~110%, 有时也允许更宽一些。

对于富集过程, 还用富集倍数 F 评价其效果。富集倍数为富集后待测组分的回收率与基体物质的回收率之比

$$F = \frac{R_T}{R_M} = \frac{Q_T/Q_T^0}{Q_M/Q_M^0}$$

式中, Q_M^0 为富集前基体的量, Q_M 为富集后基体的量。

对 F 的要求主要考虑以下两方面的因素: 一是待测组分的浓度与基体的比值, 当它们的比值小时, 要求 F 大; 二是测定方法的灵敏度, 灵敏度越低, 要求 F 越大。

除回收率和富集倍数外, 对一种分离富集方法, 有时还要考虑方法是否简便、快速, 是否带来干扰和易于实现与后续测定方法的连接等。

在环境分析中, 常用的分离和富集方法有沉淀分离法、挥发和

蒸馏分离法、液-液萃取分离法、离子交换分离法、色谱分离法等。

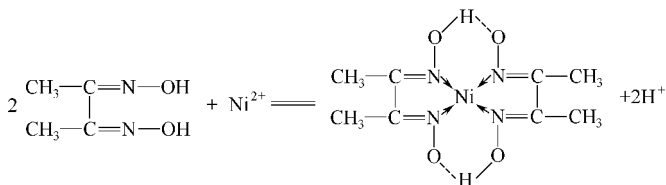
二、沉淀分离法

沉淀分离法是一种经典的分离方法，它是根据溶度积原理，利用各类沉淀剂有选择地将某些组分从分析样品体系中沉淀分离出来，从而达到分离的目的。

1. 常量组分的沉淀分离

当待测组分为常量组分时，根据需要，可采用两种方式进行分离：一是将待测组分沉淀下来，让干扰组分留在溶液中，再经过滤、洗涤而分离；二是将干扰组分以微溶化合物的形式沉淀而与待测组分分离。

进行沉淀分离时，可选用无机沉淀剂（如氨水、氢氧化钠、硫化氢等），也可用有机沉淀剂（如铜试剂、铜铁试剂、八羟基喹啉、丁二酮肟等）。例如，在 pH2 的氯代乙酸缓冲溶液中通入 H_2S ，则可使 Zn^{2+} 沉淀为 ZnS 而与 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 分离；往 pH 5~6 的六次甲基四胺缓冲溶液中通入 H_2S ，则 ZnS 、 CoS 、 NiS 、 FeS 等会定量沉淀而与 Mn^{2+} 分离；又如，丁二酮肟在氨性溶液中，在酒石酸存在下，与镍的反应几乎是特效的



在弱酸性溶液中也只有 Pd^{2+} 、 Ni^{2+} 与它生成沉淀。

2. 痕量组分的共沉淀分离和富集

在一定条件下，某些组分本来是可溶的，当溶液中有沉淀生成时，它（们）便随沉淀一起析出，这种现象称为共沉淀。在环境分析中，可利用共沉淀现象来分离和富集微量组分，通过向溶液中加入某些试剂而在溶液中产生沉淀，以生成的沉淀作为载体，将本不析出沉淀的痕量组分夹杂于沉淀之中，定量地载带下来，然后将沉

淀分离,溶解在少量溶剂中,以达到分离和富集的目的。例如自来水中微量铅的测定,因铅的含量极低,测定前需进行预富集。若采用直接浓缩的方法,会导致干扰离子的浓度同时提高,但采用共沉淀分离并富集的方法,既可提高铅的浓度,又可防止干扰离子浓度的增大。为此,可在一定条件下向大量自来水样中加入 Na_2CO_3 ,使水中的 Ca^{2+} 转化为 CaCO_3 沉淀或特意向水中加 CaCO_3 并猛烈摇动,水中的 Pb^{2+} 便会被 CaCO_3 沉淀载带下来。将所得沉淀用少量酸溶解,再选择适当的方法测定。

共沉淀富集分离一方面要求欲富集的痕量组分回收率高,另一方面要求共沉淀剂不干扰待富集组分的测定。共沉淀所使用的共沉淀剂(载体)主要有无机共沉淀剂和有机共沉淀剂。上述方法中所用的共沉淀剂是 CaCO_3 ,就属于无机共沉淀剂。这类共沉淀剂的作用原理主要通过表面吸附或形成混晶而将痕量组分载带下来。常用的无机共沉淀剂有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_3$ 以及某些金属硫化物等。无机共沉淀剂的选择性一般都不高,而且往往干扰后面的测定。

分析上多用有机共沉淀剂。有机共沉淀剂种类多、选择性高、分离效果好,共沉淀剂经灼烧后就可除去,不会干扰微量元素的测定。它的作用原理与无机共沉淀剂不同,并非通过表面吸附或形成混晶将痕量组分载带下来,而是通过胶体的凝聚作用(例如用动物胶沉淀痕量钨酸胶体)或形成离子缔合物(如甲基紫与大量的 SCN^- 生成的离子缔合物沉淀,可把甲基紫与少量 $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$ 生成的离子缔合物载带下来)亦或利用固体萃取原理(又如在水溶液中,丁二酮肟不能沉淀少量的 Ni^{2+} ,若加入丁二酮肟二烷脂的酒精溶液,则当难溶于水的丁二酮肟二烷酯析出时,就会将丁二酮肟与 Ni^{2+} 生成的螯合物共沉淀下来)进行痕量组分的分离和富集。

共沉淀法操作简单,易于掌握,适用于大批量试样分析;富集倍数高,广泛用于水环境体系(淡水、海水、废水等)中含量为微克/升级以下的重金属的富集。其缺点是需要过滤,洗涤等操作、比较费时。

三、液-液萃取分离法

液-液萃取分离法又称溶剂萃取分离法，简称萃取分离法。这种方法是利用与水不相混溶的有机溶剂同试液一起震荡，这时，一些组分进入有机相，另一些组分仍留在水相中，从而达到分离富集的目的。萃取分离法设备简单，操作快速，特别是分离效果好，故应用广泛。缺点是费时，工作量较大；萃取溶剂常是易挥发、易燃和有毒的物质，所以应用上受到一些限制。

1. 基本原理

萃取的过程是溶质在两相中经充分振摇平衡后按一定比例进行分配的过程。当用有机溶剂从水溶液中萃取溶 A 时，如果 A 在水相和有机相中的存在形式相同，都为 A，达到平衡后有

$$A_w \longleftrightarrow A_o \quad K_D = \frac{[A]_o}{[A]_w} \quad (3-1)$$

上式中， $[A]_o$ 为平衡时 A 在有机相中的浓度， $[A]_w$ 为平衡时 A 在水相中的浓度， K_D 称为分配系数，它反映溶质在两相中溶解能力的相对大小。在萃取分离中，实际上多用分配比 D 来表示的溶质在两相中分配的能力。所谓分配比是指两相中溶质的总浓度之比

$$D = \frac{c_o}{c_w} \quad (3-2)$$

对于分配比 D 较大的物质，用该种有机溶剂萃取时，溶质的绝大部分将进入有机相中，这时的萃取效率就高。根据分配比可以计算萃取效率 E （以萃取百分率表示）

$$E = \frac{\text{被萃取物质在有机相中的总量}}{\text{被萃取物质的总量}} \times 100\%$$

E 和 D 的关系为

$$E = \frac{c_o V_o}{c_o V_o + c_w V_w} = \frac{D}{D + V_w/V_o} \times 100\% \quad (3-3)$$

式中 c_O 和 c_W 分别为有机相和水相中溶质的浓度, V_O 和 V_W 分别为有机相和水相的体积。

若用体积 V_O 溶剂萃取一次, 则水相中剩余被萃取物的质量 m_1 (g) 为

$$m_1 = m_0 \cdot \frac{V_W}{DV_O + V_W} \quad (3-4)$$

式中, m_0 是体积为 V_W 的水溶液中含有的被萃取物的总量, g。

若用体积 V_O 溶剂萃取一次, 则水相中剩余被萃取物的质量 m_n (g) 为

$$m_n = m_0 \cdot [V_W / (DV_O + V_W)]^n \quad (3-5)$$

由此可见, 同体积的萃取溶剂, 分几次萃取的效率比一次萃取的效率。当然, 增加萃取次数, 会增加萃取操作的工作量, 影响工作效率。

2. 常用萃取体系

根据萃取反应的类型, 常用萃取体系可分为螯合萃取体系、离子缔合萃取体系和简单分子萃取体系等。

(1) 螯合萃取体系 螯合萃取体系是利用金属离子与螯合剂形成疏水性螯合物后, 再用有机溶剂进行萃取的一类体系。这类体系被广泛用于天然水、废水以及其他水样中含量为微克/升或纳克/升级痕量金属元素的分离、富集。经富集后待测痕量组分在有机相中的浓度可增加 1~2 个数量级, 然后直接或解析后用分光光度法、原子吸收光谱法等分析方法检测。如用双硫腙-氯仿萃取水中痕量 Ag、Cd、Ni、Pb、Hg 等元素、用吡咯烷二硫代氨基甲酸胺 (APDC)-甲基异丁酮 (MIBK) 萃取水中痕量的 Cu、Co、Cr 等元素。

(2) 离子缔合萃取体系 阳离子和阴离子通过静电吸引力结合形成的电中性化合物, 称为离子缔合物。而通过形成疏水性的离子缔合物来进行萃取的体系就是离子缔合萃取体系。许多金属阳离子、金属络阴离子和某些酸根离子都能形成疏水性的离子缔合物而

被萃取。离子的体积越大，电荷越少，更容易形成疏水性的离子缔合物。

① 金属阳离子的离子缔合物 水合金属阳离子与适当的络合剂作用，形成不含有或含很少配位水分子的络阳离子，然后再与大体积的阴离子缔合，形成疏水性的离子缔合物。例如， Cu^+ 与 2,9-二甲基-1,10-邻二氮菲的螯合物带正电荷，能与氯离子生成可被氯仿萃取的离子缔合物。

② 金属络阴离子或无机酸根的离子缔合物 许多金属离子能形成络阴离子（如 FeCl_4^- ）；许多无机酸在水溶液中以阴离子形式存在（如 MnO_4^- ）。为了萃取这些离子，可利用一种大分子量的有机阳离子和它们形成疏水性的离子缔合物。例如， MnO_4^- 可与氯化四苯砷 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+ \text{Cl}^-$ 生成不带电荷的疏水性离子缔合物 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+ \cdot \text{MnO}_4^-]$ ，可被 CHCl_3 萃取出来。

(3) 萃取操作 在萃取分离中，萃取操作一般采用间歇法，在梨形分液漏斗中进行。在一定条件下，加入适当的萃取剂和溶剂，经振摇、静置分层、分离、洗涤及必要时的反萃取步骤后，即可完成萃取。对于分配系数较小的物质的萃取，则可在不同形式的连续萃取器中进行连续萃取。

四、离子交换分离法

离子交换分离法是利用离子交换剂与溶液中的离子之间所发生的离子交换反应来进行分离的方法。由于各种离子与离子交换剂的交换能力不同，被交换到离子交换剂上的离子可选用适当的洗脱剂依次洗脱，从而实现彼此之间的分离。与溶剂萃取不同，离子交换分离是基于物质在固相与液相之间的分配。这种方法的分离效率高，既能用于带相反电荷的离子间的分离，也能实现带相同电荷的离子间的分离。某些性质极其相近的物质，如 Nb 和 Ta、Zr 和 Hf 的分离，稀土元素之间的互相分离都可用离子交换法来完成。离子交换法还可以用于微量元素、痕量物质的富集和提取，蛋白质、核酸、酶等生物活性物质的纯化等。离子交换法所用设备简单，操作也不复杂，交换容量可大可小，树脂还可反复再生使用。因此它广

泛用于科研、生产的许多方面。但这种方法操作较麻烦，周期长，一般只用于解决某些比较困难的分离问题。

1. 离子交换剂的分类

离子交换剂的种类很多，主要分为无机离子交换剂和有机离子交换剂两大类。目前应用较多的是有机离子交换剂，即离子交换树脂。离子交换树脂是一种高分子聚合物，它具有网状结构，难溶于水 and 一般的有机溶剂，对酸、碱、氧化剂、还原剂和加热具有相当的稳定性。在离子交换树脂的网状结构的骨架上，有许多可以与溶液中的离子起交换作用的活性基团，例如— SO_3H 、— COOH 、— NOH 等。根据可被交换的活性基团的不同，离子交换树脂一般分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂两大类。

离子交换树脂	阳离子交换树脂	强酸性阳离子交换树脂 (含— SO_3H)
		弱酸性阳离子交换树脂 (含— COOH , OH)
	阴离子交换树脂	强碱性阴离子交换树脂 (含季铵基)
		弱碱性阴离子交换树脂 (含— NH_2 、— NHR 、— NR_2)

2. 离子交换树脂的基本性能参数

(1) 交联度 树脂的网状结构由交联剂产生，树脂中所含交联剂的质量百分数称为交联度。离子交换树脂的交联度越大，其网眼越小，进行离子交换时，选择性越高，但交换反应速度也越慢。一般树脂的交联度约为 8%~12%。

(2) 交换容量 交换容量是指每克干树脂所能交换的离子的物质的量 (mmol)。它反映了离子交换树脂交换能力的大小，由树脂网状结构中所含活性基团的数目决定。交换容量可用实验方法测得，一般树脂的交换容量为 3~6mmol/g。常用离子交换树脂的类型与牌号见表 3-1。

(3) 离子交换树脂的亲合力 离子交换树脂对离子的亲合力，反映了离子在离子交换树脂上的交换能力。这种亲合力与水合离子的半径、电荷及离子的极化程度有关。水合离子的半径越小，电荷越高，离子的极化程度越大，其亲合力也越大。离子交换树脂对不

表 3-1 常用离子交换树脂的类型与牌号

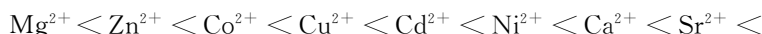
类 别	交换基	树脂牌号	生产单位	交换容量 (mg/g 或 mol/g)	国外对照产品
阳离子 交换树脂	—SO ₃ H	强酸性 ^{#1} 阳离子交换 树脂	南开大学	4.5	
	—SO ₃ H	732 (强酸 1×7)	上海树脂厂	≥4.5	Amberlite IR-120
	—SO ₃ H —OH	华东强酸 ^{#45}	华东理工大学	2.0~2.2	Zerolit 225 Amberlite IR-100
	—COOH	华东弱酸-22	华东理工大学	3~4	Zerolit 225 Amberlite IR-100
	—OH	弱酸性 ^{#101}	南开大学	8.5	Zerolit 216
阴离子 交换树脂	—N ⁺ (CH ₃) ₃	强碱性 ^{#201} 阴离子交换 树脂	南开大学	2.7	
	—N ⁺ (CH ₃) ₃	711 (强碱 201×4)	上海树脂厂	≥3.5	Amberlite IRA-401
	—N ⁺ (CH ₃) ₃	717 (强碱 201×7)	上海树脂厂	≥3	Amberlite IRA-400
	—N=	701 (强碱 330)	上海树脂厂	≥9	Zerolit FF Duolite A-3013
	—N=	330 (弱碱性 阴离子交换树 脂)	南开大学	8.5	

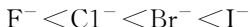
同离子的亲和力有下列经验规律。

① 在低浓度和常温下，交换能力随交换离子的电荷的增加而变大，例如：



② 在低浓度和一定温度下，同价态离子的交换能力随其水合离子半径的减小而增大，其顺序为：





③ 离子活度越高，交换量越大。

④ 在高温、非水溶液或高浓度水溶液中，离子的亲和力顺序会发生改变。

(4) 离子交换分离操作技术

① 树脂的选择和处理 根据分离的对象和要求，选择适当类型和粒度的树脂。先用水浸泡，再用稀盐酸浸泡除去杂质，最后用水洗至中性，浸于水中备用。这时已将阳离子交换树脂处理成 H 型，阴离子交换树脂处理成 Cl 型。

② 装柱 离子交换分离操作一般在柱中进行。装柱时应防止树脂层中央有气泡和出现分层。应在柱中充满水的情况下，把处理好的树脂装入柱中。树脂的高度一般约为柱高的 90%，树脂顶部应保持一定的液面，不得流干。离子交换柱如图 3-1 所示。

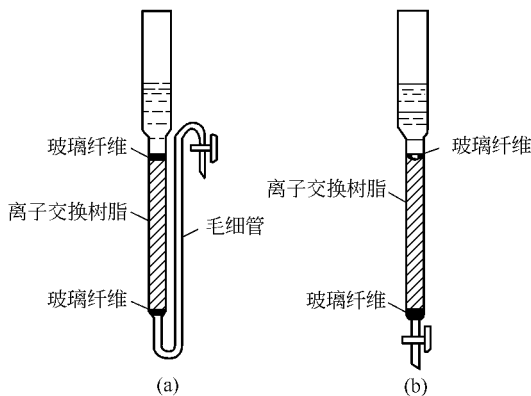


图 3-1 离子交换柱

③ 交换 将待分离的试液缓慢地倾入柱内，以适当的流速从上向下流经交换柱进行交换作用。交换完成后，用洗涤液洗去残留的试液和树脂中被交换下来的离子。

④ 洗脱 将交换到树脂上的离子，用洗脱剂（淋洗剂）置换下来的这一过程称为洗脱。阳离子交换树脂常用 HCl 为洗脱剂；

阴离子交换树脂常用 HCl、NaCl 或 NaOH 为洗脱剂。

⑤ 树脂再生 把柱内的树脂恢复到交换前的形式，这一过程称为树脂再生。一般来说，洗脱过程也就是树脂的再生过程。

五、平面色谱法

色谱法又称层析法或色层法，是一种物理化学分离方法。它利用混合物中各组分的物理化学性质（如溶解性、吸附能力等）的差异，使各组分不同程度地分配在两相（一相是固定相，另一相是流动相）中。当两相做相对运动时，由于各组分受到两相的作用力不同，从而使各组分以不同的速度移动，从而达到分离的目的。这类分离方法的分离效率高，能将各种性质极相似的组分分离。根据流动相的状态，色谱法又可分为液相色谱法和气相色谱法。

平面色谱法是将固定相支持在平面上进行试样分离富集的一种液相色谱技术，包括纸色谱法和薄层色谱法。

1. 基本原理

纸色谱和薄层色谱的基本原理类似，操作也基本相同。为了叙述方便，以纸色谱为例对平面色谱的原理进行讨论。

纸上色谱分离法是根据不同物质在两相间的分配比不同而进行分离的，其简单装置如图 3-2 所示。纸色谱分离法用滤纸作为载体，将待分离的试液用毛细管点在滤纸的原点位置上，利用纸上吸着水分（约等于滤纸自身质量 20%）作为固定相，另取一有机溶剂作流动相（展开剂）。由于毛细管作用，流动相自下而上不断上升。流动相上升时，与滤纸上的固定相相遇，这时被分离组分就在两相间一次又一次地分配（相当于一次又一次的萃取）。分配比大的组分上升得快，分配比小的组分上升得慢，从而将它们逐个分开。经一定时间后，取出滤纸，喷上显色剂显色，即可以得到如图 3-3 所示的色谱图。

各组分在色谱图中的位置通常用比移值（ R_f ）来表示。根据图 3-3 得到： $R_f = a/b$ ， a 为斑点中心到原点的距离（cm）， b 为溶剂前沿到原点的距离（cm）。 R_f 值在 0~1 之间。若 $R_f \approx 0$ ，表明该组分基本留在原点未移动，即没有被展开；若 $R_f \approx 1$ ，表明该组分

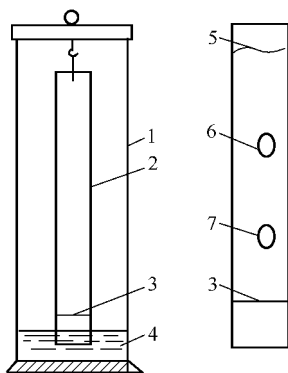


图 3-2 纸上色谱分离法的简单装置

1—层析筒；2—滤纸；3—原点；4—展
开剂；5—前沿；6,7—斑点

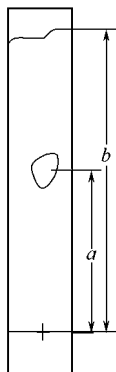


图 3-3 比移值计算的色谱图

随溶剂一起上升，即待测组分在固定相中的浓度近于零。

在一定条件下 R_f 值是物质的特征值，可以利用 R_f 值鉴定各种物质，但影响 R_f 值的因素很多，最好用已知的标准样品做对照。根据各物质的 R_f 值，可以判断彼此能否用色谱法分离。一般说， R_f 值只要相差 0.02 以上，就能彼此分离。

2. 纸色谱技术

在纸色谱法中，根据分离对象的特性，可采用上行法（溶剂和试样组分沿着滤纸上的毛细管由下而上爬行，如图 3-2 所示）、下行法（溶剂放在层析筒的上端，将滤纸倒挂，溶剂因重力作用，沿滤纸向下移动）或双向展开法（取方形滤纸，先按纵向展开 1 次，取出晾干，再按横向展开 1 次）。

经过色谱分离后，还可采用多种方法测定各组分的含量。如将色谱区带剪下，灼烧后称重；或用适当的溶剂将斑点上的化合物洗下后，采用适当的方法测定；还可采用比较法：即在相同条件同时用标准物质进行对照分离，将标准斑点与试样斑点进行比较。

3. 薄层色谱技术

薄层色谱又叫薄层层析，简称 TLC。其分离原理和操作技术

与纸色谱相同或相似。主要差别是支撑体不同，TLC 采用薄层，纸色谱采用滤纸。

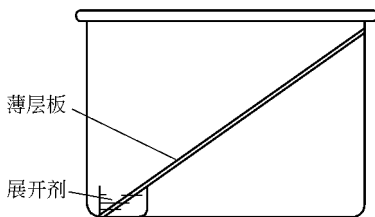


图 3-4 薄层色谱装置

薄层色谱法是把固定相吸附剂（例如硅胶、中性氧化铝、聚酰胺等）在平板（如玻璃板、塑料板等）上铺成均匀的薄层（此处玻璃板又称薄层板），把试液点在薄层板的一端距边缘一定距离处，把薄层板放入色谱缸中，使点有试样的一端浸

入流动相（展开剂）中，层析一定时间后，将薄层板从层析缸中取出，晾干，显斑。薄层色谱装置见图 3-4。样品各组分分离情况也用比移值 R_f 来衡量。

4. 平面色谱的应用

平面色谱几乎对所有的有机物和无机物都可以进行分离和检出；对化学性质相似的金属元素如稀土元素，铈、钽、锆、钍可获得很好的分离；TLC 在生化、药物及其残留量分析方面应用较多、如环境中的 PAH、PCB、食品添加剂、霉菌素等的分离分析。

六、浮选分离法

浮选法用于矿石精选早已为人熟知。而在分析化学较多地运用浮选法进行离子分离还是近 20 年的事情。但由于该法装置简单，能迅速简便地处理大量试样溶液，近年来已成为痕量元素分离富集的一种有效手段。

所谓浮选分离法就是在溶液中通入气体，产生气泡流，借助于上升气泡对溶液中已呈表面活性的待分离物质的选择性吸附或黏附作用，使其漂浮于液面之上，从而实现分离的方法。根据其分离机理，浮选分离法可分为三类：离子浮选法、沉淀吸附浮选法和溶剂浮选法。

1. 离子浮选法

离子浮选法就是向含有痕量待测元素离子或其络合物离子的溶

液中,加入带有相反电荷的表面活性剂,使之形成疏水性的离子缔合物。通入气泡流后,则缔合物附着于泡沫层而被分离富集。在溶液表面形成含有待测物质的浮渣或泡沫通过刮勺、吸管和储样瓶等将其收集起来进行测定。利用离子浮选法可进行淡水和海水中微克/升级痕量组分的分离和富集。例如用河水中六价铬以 CrO_4^{2-} 形式存在,可用阳离子表面活性剂如氯化十六烷基三甲基胺进行浮选分离与富集。

2. 沉淀吸附浮选法

所谓沉淀吸附浮选法就是在含有待分离离子的溶液中,加入一种沉淀剂(无机或有机沉淀剂)使之成沉淀,再加入表面活性剂并通入氮气或空气,使表面活性剂与沉淀一起被气带至液面。例如将氢氧化物沉淀进行浮选,因为氢氧化物多为带电荷的胶体沉淀(所带电荷的类型随 pH 值的变化而改变),此时加入带相反电荷的表面活性剂,可将其浮选分离。如果待分离离子的浓度较小,可以有目的地加入一种共沉淀剂,使待测离子定量地共沉淀下来,然后再加入带相反电荷的表面活性剂进行浮选分离。如在 pH 3.5~5 时,用氢氧化铁(Ⅲ)胶体吸附水样中的痕量的 MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} 等。由于在此 pH 值下, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体带电荷,故加入阴离子表面活性剂如油酸钠或十二烷基硫酸钠进行浮选分离。

沉淀浮选法不需要沉淀分离法中所采用的过滤和离心操作,因此更为快速和方便;富集倍数比离子浮选法高得多,可达 100~500 倍。

3. 溶剂浮选分离法

在水溶液上覆盖一层与水不相混溶的有机溶剂,当采取某种方式使水中产生大量微小气泡后,已呈表面活性的待分离组分就会被吸附和黏附在这些正在上升的气泡表面。溶入有机相或悬浮于两相界面形成第三相,从而达到分离溶液中某种组分的目的,这种方法被称为溶剂浮选分离法。溶剂浮选吸光光度法则是将浮选分离与光度法结合起来,具有很高的灵敏度和选择性,已成为痕量金属分离、富集及测定的一种有效方法。

溶剂浮选分离法分通气浮选和振荡浮选两种，后者不需要通入气体，其操作与普通萃取相同，可在分液漏斗中进行。

与前两种浮选分离法相比，溶剂浮选分离法所用设备简单，如振荡浮选法只需分液漏斗，操作方便，分离效果好，特别是在所形成的泡沫不稳定的情况下，使用溶剂浮选更为有利。

表 3-2 为浮选分离法的应用示例。

表 3-2 浮选分离法的应用示例

分离的离子	浮选法类型	浮选条件	应 用
U(VI)	离子浮选	偶氮胂Ⅲ+氯化十四烷基二甲基苄基铵, pH 约 3.5	海水中铀的测定
Cr(VI)	离子浮选	二苯卡巴肼 + 十二烷基硫酸钠, pH 约 1	水中铬的测定
Pd(Ⅱ)、Pt(Ⅳ)、Rb(Ⅲ)、Ir(Ⅳ)	离子浮选	NaSCN+溴化十六烷基三甲基铵, HCl 介质	贵金属的分离富集
Cr ³⁺ 、Co ²⁺ 、Ni ²⁺ 、Pb ²⁺ 、Cd ²⁺	沉淀浮选	Al(OH) ₃ + 油酸钠, pH 约 7	富集水中痕量 (ng/mL) 重金属离子
Co ²⁺	沉淀浮选	Fe(OH) ₃ + 阳离子表面活性剂, pH 9~11	水中钴的富集
Ag ⁺	沉淀浮选	银试剂+十二烷基磺酸钠 (SDS), 0.1~1mol/L HNO ₃	高纯铜中分离富集银
Mo(VI)	沉淀浮选	Fe(OH) ₃ + SDS, pH 约 4	海水中钼的测定
Fe ²⁺	溶剂浮选	3-(2-吡啶)-5, 6-二苯基-1, 2, 4-三 吡 嗪 + SDS, 异戊醇, pH 3~3.2	富集水中铁
Si(Ⅳ)	溶剂浮选	加钼酸铵形成硅钼杂多酸, 加 结 晶 紫 乙 酸 丙 酯, 2mol/L HNO ₃	硅的富集与光度测定

第三节 校 准 技 术

校准技术是化学计量学的重要组成部分。在实际测量中，通过一系列已知浓度标准的测定，建立待测元素浓度和分析信号的关系

系，进而预测未知物浓度信息，这个过程称为校准。

在金属离子分析技术中，绝大部分都是相对分析方法。其定量结果仅能与标准溶液或标准物质相比较而得到。为了避免在测定过程中存在的各种干扰，选择合适的校准技术及标准溶液或标准物质尤为重要。

最常用的标准方法是标准曲线法、标准加入法和内标法。

一、标准曲线法

标准曲线法是校准技术中最常用的方法之一，其基本原理是基于比尔定律，即 $A = Kc$ 。标准曲线法具有完全选择性（要求不存在干扰物，否则必须进行掩蔽或分离），在分析测定条件下，测量体系的响应信号只与待测物的浓度及不可控的随机噪声有关，才可以依据在线性动态范围内的一组浓度与响应信号的实验观察值来构造线性校正模型。其方法是：配制一系列标准溶液，在相同的测量条件下，由低浓度到高浓度依次测定其响应信号（如吸光度 A ），以响应信号为纵坐标，以标准溶液的浓度 c 为横坐标，绘制 $A-c$ 关系曲线。在相同条件下，测定试样溶液的吸光度，在标准曲线上查出待测元素的浓度。现在，随着计算机技术的发展，这一工作均可由计算机来完成。

由于各种因素的影响及条件的限制，大多数标准曲线往往只能在一定浓度范围内呈现理想的直线，因此，配制的标准溶液应掌握在响应信号与浓度成直线的范围内。

根据统计学推导，在标准曲线法中，分析测定结果的精密度与未知样平行测定次数、校正实验点数、校正实验的自变量（浓度）取值在线性范围内分布的宽度、测量响应值的精密度以及试样响应值与校正实验的平均响应值靠近程度都有密切关系。因此，要想获得较好的分析测定结果，应重视提高仪器的测量精密度，减小校正曲线中的随机误差，称取合适的试样量。

二、标准加入法

当测定中试样基体组成对测定产生干扰时，如果采用标准曲线法，则要求标准溶液和试样溶液的组成相同。实际上，在许多情况

下是难以找到与待测样品有相同基体的标样，虽然可以在标准溶液中加入人工配制的基体来克服基体效应的影响，但是，当试样溶液的组分不完全确知时，则难以配制与待测溶液相似的标准溶液。因此，为了克服基体效应的影响，常采用标准加入法，该法也常用来验证分析结果的可靠性。

标准加入法的依据是响应信号与待测元素浓度的线性关系。其操作步骤为：分别吸取几份等量的待测试样溶液，然后按比例加入不同体积的标准溶液，稀释至相同体积，使测定溶液浓度为 c_x 、 $c_x + c_1$ 、 $c_x + c_2$ 、 $c_x + c_3 + \cdots + c_x + c_i$ ，在相同条件下，依次测定它们的吸光度。

设加入标准溶液之前测得的响应值为 R_x ，若响应与浓度之间存在线性关系，且不存在空白值，则响应与浓度关系可表示为

$$R_x = kc_x$$

在对试样进行第 i 次加入后，则

$$R_i = k(c_x + c_i) = kc_x + kc_i$$

显然 R 与 c 为线性关系，作 $R_i - c_i$ 关系曲线，得到一个斜率为 k 、截距为 kc_x 的直线，该直线外推到 $R=0$ 处，则 $kc_x = -kc_i$ ，即

$$c_x = -c_i$$

即直线与横坐标的交点处所对应的 c_i 值就是待测物的浓度 c_x 。如图 3-5 所示，然后根据稀释倍数、称样量，计算试样溶液的浓度。

标准加入法可以减少由于基体引起的物理干扰及某些化学干扰的影响。因为加入至样品中的已知浓度的待测元素与样品中未知浓度的待测元素处于完全相同的分析环境之中，受溶剂和共存物质的影响也相同，即分析行为相同，受干扰的程度相同。

在应用标准加入法时应注意以下问题：标准加入法只适用于浓度和响应信号成线性关系的区域，即标准曲线是通过原点的直线，才能应用这一方法；至少应采用四个点来绘制外推曲线，而且第一

份加入的标准溶液与试样溶液的浓度应大致相当；标准加入法只能消除基体带来的物理干扰和某些化学干扰，不能消除与浓度有关的化学干扰和电离干扰以及背景吸收等影响；如果曲线斜率太小，易引起较大的误差；如果空白溶液有吸收，不宜采用空白试液吸光度扣除法，而应扣除空白试液中待测元素浓度。

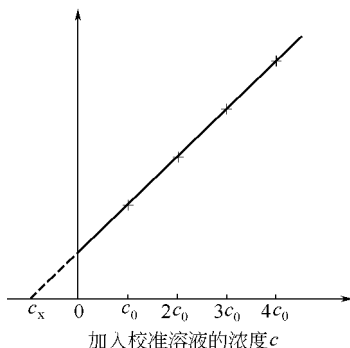


图 3-5 标准加入法校正曲线

三、内标法

内标法是在标准溶液和试样溶液中分别加入第二种元素即内标元素，同时测定待测元素和内标元素的分析信号，并以分析信号之比为纵坐标，以标准溶液浓度为横坐标绘制校正曲线，由试样溶液测得分析信号比值，在校准曲线中查出相应的浓度。

内标法在 AAS 中可以补偿燃气及助燃气流量、基体组成、表面张力、黏度、进样速率等因素变化造成的误差，从而提高准确度和精密度。

内标法在 AES 中可以监测和校正信号的漂移，校正一般的基体效应，还可对第二元素进行校准。

内标元素的选择是十分重要的。要求内标元素和待测元素具有相同或相似的分析行为，如在传输过程和原子化过程中表现的物理性质和化学性质相同或相似（AAS）。内标元素和待测元素在激发光源中具有相近似的蒸发性；所选择的分析线对的激发电位要相近；分析线对的波长应尽量靠近；谱线强度不应相差过大；分析线对均不受其他元素的谱线干扰，也应不是自吸严重的谱线（AES）。内标元素是外加的，要求试样中应不含内标元素，或其含量很少，可以忽略。

四、稀释法判断干扰的存在

在实际分析测试中，所分析的样品是各种各样、千差万别的，

这些样品往往存在着各种复杂的干扰情况。如何去证实判断干扰是否存在呢？溶剂稀释法就是一种简单、方便、实用的方法。

在金属离子分析中，大多数的分析方法都是基于比尔定律，即在一定范围内，分析元素的含量与分析信号成正比。因此，可以在待测元素正常工作曲线范围内测定该元素溶液及被稀释一倍（或几倍）后溶液的分析信号，若二者不呈倍数递减关系，则说明被测元素在此体系中受到干扰。如果二者呈倍数递减关系，则说明被测元素在此分析体系中可能不受干扰。使用此法时，应注意稀释误差要小，稀释前后的仪器条件必须一致，分析环境不能有大的变化。

对于化学干扰、电离干扰、背景干扰都可用稀释法判断其干扰是否存在。如遇稀释法无法判断时，可利用其他方法判断，如标准加入法等。

第四节 数据处理

金属离子分析是一个复杂的过程，测试中受很多因素的影响，如测量系统的条件限制、外界因素以及操作人员技术水平等，因此对于一个待测样品，只进行一次单一测量是不够的，往往需要进行多次测量，因此，需要对分析数据进行统计处理。

一、有效数字及运算规则

有效数字就是在测量中所能得到的，有实际意义的数字（只作定位用的“0”除外）。它是通过计量而得到的，且根据计量器具的精密程度来确定。

① 记录一个测量所得数据时，其末尾保留一位不确定数字，即有效数字是包括全部可靠数字以及一位不确定数字在内的有意义的数字。

② 在运算中弃去多余数字时，一律按以下规则进舍。

拟舍弃数字的最左一位数字小于5时，则舍去，即保留的各位数字不变。

拟舍弃数字的最左一位数字大于5；或者是5，而其后跟有并

非全部为 0 的数字时, 则进 1, 即保留的末位数字加 1。

拟舍弃数字的最左一位数字为 5, 而右面无数字或皆为 0 时, 若所保留的末位数字为奇数 (1, 3, 5, 7, 9) 则进 1, 为偶数 (2, 4, 6, 8) 则舍弃^[4]。

③ 几个数相加减时, 得数经修约后, 保留有效数字的位数, 决定于绝对误差最大的一个数据。

④ 几个数相乘除时, 得数经修约后, 则以有效数字位数最少的为依据, 即以相对误差最大的数据为准, 弃去过多的位数。在作乘除、开方、乘方运算时, 若所得结果的第一位有效数字等于或大于 8 时, 则其有效数字可多计一位 (例: 8.03 mL 的有效数字可增至四位)。

⑤ 在所有计算式中, 常数 π 、 e 的数值以及 $\sqrt{2}$ 、 $1/2$ 等系数的有效数字位数, 可以认为是无限制的, 即在计算中, 需要几位就写几位。

⑥ 在对数计算中, 所取对数位数应与真数的有效数字位数相等。例如: $\text{pH } 12.25$ 和 $[\text{H}^+] = 5.6 \times 10^{-13} \text{ mol}$; $k_a = 5.8 \times 10^{-10}$, $\lg K_a = \overline{10}.76 = -9.24$ 等, 都是两位有效数字, 换言之, 对数的有效数字位数, 只计小数点以后的数字的位数, 不计对数的整数部分^[5]。

二、用平均值表示分析结果

分析测试的最终结果通常由多次测定或一组数据的平均值表示, 常用两种方式表示, 即算术平均值 ($\bar{X}$) 和几何平均值 ($\bar{X}_g$)。

1. 算术平均值 ($\bar{X}$)

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \cdots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

式中, n 为测定次数; X_i 为第 i 次测量值, $i = 1, 2, 3, \cdots, n$ 。

当分析数据呈正态分布时, 用算术平均值表示分析结果是适宜的。 $\bar{X}$ 反映了数据的集中趋势, 其他数据基本上以它为中心对称

存在。所以用 $\bar{X}$ 代表分析结果（真值），其可靠程度较高。

2. 几何平均值 ($\bar{X}_g$)

$$\bar{X}_g = \sqrt[n]{X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdots X_n}$$

当分析数据不呈正态分布，对分析结果准确度要求不高时，可用几何平均值表示分析结果。

三、用集中趋势和离散度表示分析结果

在分析数据变异性较大，对分析结果准确度要求较高情况下，可以同时用集中趋势 ($\bar{X}$) 和离散度 (S) 即 $\bar{X} \pm S$ 表示分析结果。

离散度即分析结果偏离平均值的程度，用偏差表示，通常有极差 (R)、平均偏差 ($\bar{d}$) 和标准偏差 (S)。极差指一组数据中最大值与最小值之差；平均偏差指绝对偏差的算术平均值；标准偏差指均方根偏差。因为标准偏差将单次测量的偏差平方之和，较大的偏差更显著地反映出来，因此，标准偏差更能反映数据的分散程度。

四、可疑数据的取舍

在某些情况下，一组数据中不是每个数据都能参与平均，其中一些可疑数据是应该剔除的离群值，下面介绍两种常用的检验法。

1. Q 检验法 (Dixon 检验法)

将一个试样重复测定 n 次，得到 n 个数据，将其从小到大排列为 X_1 、 X_2 、 X_3 、 $\cdots$ 、 X_n ， X_1 和 X_n 分别代表最小可疑值和最大可疑值。

可疑数据为最小值 X_1 时

$$Q = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$$

可疑数据为最大值 X_n 时

$$Q = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1}$$

根据给定的置信度和测定次数 (n)，从有关表中查得 $Q_{\text{临界值}}$ ，若 $Q > Q_{\text{临界值}}$ ，则可疑值 X_n 或 X_1 为离群值。在剔除该值后同上述

步骤再进行检验直到没有离群值为止。

2. T 检验法 (Grubbs 检验法)

将一组测定数据从小到大排列为 X_1 、 X_2 、 $X_3 \cdots X_n$ ， X_1 和 X_n 分别为最小可疑值和最大可疑值。计算平均值 $\bar{X}$ 和标准偏差 S 。

可疑数据为 X_1 时

$$T = \frac{\bar{X} - X_1}{S}$$

可疑数据为 X_n 时

$$T = \frac{X_n - \bar{X}}{S}$$

根据给定的置信度和测定次数 (n) 从有关表中查得 $T_{\text{临界值}}$ ，若 $T > T_{\text{临界值}}$ ，则可疑值 X_n 或 X_1 为离群值，剔除该值后，重复上述步骤继续检验，直到没有离群值为止。

第五节 质量控制

在分析中为了把分析误差控制在容许限度内，保证测定结果有一定的精密度和准确度，必要的质量控制手段是必不可少的。对于具体的分析对象，针对其被检测组分的含量范围所选择的分析方法，必须具有与之相适应的灵敏度和检测限。

一、分析方法评价指标

1. 灵敏度

灵敏度 (S) 指待测物浓度 (c) (或质量) 改变一个单位时引起的测量信号 x 的变化量。即校准曲线的斜率。

$$S = \frac{dx}{dc}$$

2. 检测限

检测限是指以一定的置信度检测出试样溶液中元素的最低含

量。检测限 c_L 由下式计算

$$c_L = \frac{K\sigma}{S}$$

式中, K 为一定置信度下测得的信号最小值所选择的相应常数, σ 为测量信号的标准偏差, S 为校准曲线的斜率 (灵敏度)。国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 规定: $K=3$ 时所对应的浓度 (或质量) 即为检测限。 σ 和 S 由试验确定: 配制一份浓度 (c) 接近空白值的标准溶液, 测量 20 次以上, 得到平均信号 ($\bar{X}$), 求出测量信号的标准偏差 (σ) 及校准曲线的斜率 (S), 即可求出检测限。

3. 测定下限

测定下限指在满足分析精密度及误差要求的前提下, 该分析方法实际可测得的最低浓度 (或最小量), 表示分析方法定量分析时实际可以测量的极限。1984 年, IUPAC 规定其定义为: 测定下限为信号空白测量值标准偏差的 10 倍所对应的浓度 (或质量)。当待测物的浓度大于测定下限, 才可准确测定, 所得分析结果才有可靠性。

二、全程序空白试验

在痕量分析中, 由于被测元素的含量与测定方法的检测限接近, 并且测得的信号值与空白值常处在同一数量级, 因此, 全程序空白试验值的大小及其分散程度, 对分析结果的精密度和分析方法的检测限都有很大影响。

1. 空白值对待测物浓度准确度的影响

如果在一次测定中测定次数等于空白测定次数如 47 次, 若取置信度为 90%, 则按统计学理论, 测定结果的准确度 (相对误差)

$$f_c = 1.23 \left(\frac{\bar{B}}{c} \right) f_B$$

式中, f_B 为空白测量的准确度; $\bar{B}$ 为空白平均值; $\bar{c}$ 为样品平均值。可以看出, 测定结果的准确度取决于空白测定结果的准确度

以及空白值与样品值的比值。当 $\bar{c}$ 一定时, 空白值越小, 空白测量的相对误差越小, 准确度越高。

同样以上面测定为例, 按照统计学理论, 允许存在的最大空白值为

$$B_{\max} = \frac{f_c}{1.23 f_B} \cdot c$$

一定准确度要求情况下, 最大允许空白值与待测物浓度有关, 当待测物浓度越小时, 则允许存在的空白值越小。在实际测试中, 空白值通常要求低于被测元素量的 $1/10$ 。

2. 空白值对可测量的最小分析信号 X_L 的影响

按照国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 的规定, 对于各种光学分析法, 可测量的最小分析信号 X_L 为

$$X_L = \bar{X}_b + 3S_b$$

式中, $\bar{X}_b$ 为空白多次测量的平均信号; S_b 为空白多次测量的标准偏差; $3S_b$ 为 IUPAC 规定的检测限。

可见, $\bar{X}_b$ 及 S_b 越小, X_L 越小; 当 $\bar{X}_b = 0$ 时, X_L 即为检测限。痕量分析的临界值主要由空白的数据及其重现性决定。实际分析中, 实际检出限往往高于理论检测限。

3. 空白值的测定与扣除

为保证定量分析要求的准确度, 空白值通常要求低于被测元素量的 $1/10$, 在满足此条件情况下, 且重现性较好时, 可以从分析结果中扣除它而得到校正值。

在常规分析中, 每次做空白的平行测定 (两个以上平行样, 与样品同时用同样的方法测定), 其相对偏差一般不大于 50% , 取其平均值作为同批试样测量结果的空白校正值。用于标准系列的空白试验, 应按照标准系列分析程序相同操作, 以获得标准系列的空白试验值。

三、平行双样

在分析测试中, 只根据单次分析结果, 无法判断其离散程度,

进行平行双样测定。有助于减小随机误差,是对测定进行最低限度的精密度检查。原则上试样都应做平行双样测定。当一批试样数量较多时,可随机抽取 10%~20% 的试样进行平行双样测定;当同批试样数较少时,应适当增大测定率。当样品的均匀性和稳定性较好时,平行双样测定结果的相对偏差应不大于表 3-3 所列相对偏差最大容许值。

表 3-3 平行双样相对偏差表

分析结果水平/(g/mL)	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}
相对偏差最大容许值/%	1	2.5	5	10	20	30	50

四、加标回收

在样品分析中,可通过对样品的多次反复测试,判断方法的精密度,但是测定结果的准确度仍不能确定。加标回收率在一定程度上能反映测定结果的准确度。

分析时,另取一份试样加入适量的标准(一般为试样含量的 0.5~2 倍),加标后的测定值不得超出方法的测定上限。这样,标准加入试样品中,组成和样品一致,干扰情况一致。然后与试样同时测定,即可计算回收率。

$$\text{回收率} = \frac{\text{加标后测定值} - \text{试样测定值}}{\text{加入标准的量}} \times 100\%$$

一般情况下,回收率在 95%~105% 为正常允许范围。

用加标回收率在在一定程度上能反映测定结果的准确度,但有局限性。因为样品中某些干扰因素对测定结果具有恒定的正偏差或负偏差,并均已在样品测定中得到反映,而对加标结果就不再显示其偏差。此外,加入的标准与样品中待测物在价态或形态上的差异、加标量的多少和样品中原有浓度的大小等,均影响加标回收结果。因此,当加标回收率符合要求时,不能肯定准确度无问题;但当其超出允许范围时,则肯定测定准确度有问题。

五、标准物质验证

由于加标回收在判断测定准确度方面的局限，故需借助于标准参考物质进一步判断方法的准确度。

在试样分析的同时，用相近浓度的标准参考物或其稀释液进行分析，在确知二者的基体效应没有或有很少差异时，根据标准参考物的实测值与保证值的符合程度，能够确定试样分析结果的准确度是否可以接受。

另外，还可通过方法对照的方法，验证方法的准确度，避免加标回收试验中的系统误差在计算中正好互相抵消以及标准参考物的基体与试样基体不符等造成的准确度无法确定。

参 考 文 献

- [1] Feihberg M and Dncauze C. Anal. Chem., 1980, 52: 207
- [2] A. Abu-samra, J. S. Merries, S. R. Koirtyoham, Anal. Chem, 1975, 47: 1475
- [3] 张兆祥, 蔡金芳. 分析化学, 1990, 18 (11): 1078
- [4] GB 8170—87. 3.13.3
- [5] 国家环保局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法, 北京: 中国环境科学出版社, 1989

基本参考文献

- 1 武汉大学主编. 分析化学 (第四版), 北京: 高等教育出版社, 2000
- 2 彭崇慧, 冯建章, 张锡瑜等. 定量化学分析简明教程 (第四版), 北京: 北京大学出版社, 1997
- 3 韦进宝, 钱沙华. 环境分析化学, 北京: 化学工业出版社, 2002

第四章 环境样品中金属离子的分析

在环境科学研究领域，需要分析测试的对象有许多，主要包括地面水、地下水、饮用水、海水、污水、市政污泥和工业污泥、液体及固体废弃物、土壤、烟尘和大气颗粒物、粮食、蔬菜、生物体及其代谢物等。由于样品的复杂多样性，在样品分析前首先必须了解样品的溶解性、热稳定性等，以便选择合适的样品处理方法，保证样品在处理过程中既不被污染又没有组分的丢失；其次，要了解样品的来源、用途等，据此大致估计所含成分类型及含量的大致范围，以便选择合适的分析方法。以下分别就样品的消解及测定分别进行讨论。

第一节 环境样品的预处理

一、水样的预处理

水体中金属元素的测定一般可分为可过滤（可溶性）金属、不可过滤（悬浮态）金属及金属总量的测定。

可过滤金属：能通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜的滤液中的金属。

不可过滤金属：不能通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜并残留在滤膜上的金属。

金属总量：可过滤金属和不可过滤金属之和。指存在于水体中的无机结合态和有机结合态、可过滤态和悬浮态的金属总和。

水样中金属含量的测定需经过过滤、酸化和消解等步骤处理样品。在这些过程中所用的水和试剂均要进行杂质含量水平的检验。方法空白须小于方法检测限，否则需进行提纯。所选用的容器必须是适宜的。

1. 测定可过滤金属和不可过滤金属水样的样品处理

测定可过滤金属试样采集时,先用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤,滤液再用硝酸 (5mol/L) 酸化至 $\text{pH}<2$ 。将酸化后并混合均匀的试样转移 100mL 于烧杯中,加入 2mL 浓 HNO_3 和 5mL 浓 HCl , 盖上表面皿,放在蒸汽浴或电热板上加热到 $90\sim 95^\circ\text{C}$, 直至试液体积减少到 $15\sim 20\text{mL}$ 。取下冷却后,用水洗涤烧杯壁和表面皿(必要时可进行过滤或离心分离,分离出硅酸盐及其他不溶性物质),并定容至 100mL , 待测。此液中金属含量即为可过滤金属含量(供石墨炉原子吸收测定的样品不宜加 HCl 消解)。

将以上过滤后的滤膜和悬浮物用测定金属总量相同的消解方法消解,然后测定金属的含量,即为不可过滤金属含量。

2. 测定金属总量水样的处理

试样采集后,先用 HNO_3 酸化至 $\text{pH}<2$ 。

为了解水样中对测定有干扰的有机物和悬浮颗粒物,样品需进行消解。消解时加入的试剂不能干扰测定,也不能使待测金属严重沾污和损失。

常用的消解方法为:取混匀的水样 $50\sim 200\text{mL}$ 于烧杯中,加硝酸 $5\sim 10\text{mL}$, 在电热板上加热煮沸,蒸发至小体积。若试液浑浊不清,颜色较深,则应补加硝酸继续消解至颜色变浅或颜色稳定不变,继续蒸至近干,取下稍冷,加 2% HNO_3 (或 2% HCl) 20mL , 温热溶解盐类物质。若有必要可过滤或离心分离硅酸盐和其他不溶物质。将溶液定容至 100mL , 待测(测定银及石墨炉原子吸收所用试液不加 HCl)。

二、沉积物、污泥和土壤的酸消解

1. 酸化-过氧化消解

称取充分混匀后的试样 $1.00\sim 2.00\text{g}$ (至少准确至 0.01g) 于烧杯中,加入 10mL $1:1$ 的 HNO_3 , 与试样混匀后盖上表面皿,加热试样至 95°C , 在不沸腾的状态下,回流 $10\sim 15\text{min}$ 。冷却并加入 5mL 浓 HNO_3 , 盖上表面皿再回流 30min 。重复上述操作,直至试样全部氧化。将试液在不沸腾状态下加热蒸发至 5mL 左右,保持

溶液覆盖烧杯底部。将试样冷却,加 2mL H_2O 和 3mL 30% H_2O_2 , 盖上表面皿,放于电热板上微热,注意不要使试样飞溅损失,加热至无气泡后取下烧杯冷却。继续加入 30% H_2O_2 1mL 于样品溶液中,微热至冒泡极其微小或试样表现不再发生明显变化为止(30% H_2O_2 加入量不宜超过 10mL)。再将酸化-过氧化消解样品定容于 100mL 后,用 ICP 或石墨炉原子吸收分析 As、Be、Cd、Cr、Co、Pb、Mo、Se、Tl 和 V。试液还可再加 5mL 浓 HCl 和 10mL 水,在电热板上加盖加热回流后,冷却并定容至 100mL,供 ICP 或火焰原子吸收测定 Al、Ba、Be、Ca、Cd、Cr、Co、Cu、Fe、Pb、Mg、Mn、Mo、Ni、K、Na、Tl、V 和 Zn。必要时,以上测定液须过滤和离心除去不溶物^[1]。

2. HNO_3 -HF- HClO_4 分解法

称取 0.1000~0.5000g 样品,置于聚四氟乙烯烧杯中,加浓硝酸 10mL,待剧烈反应停止后,移至低温电热板上,加热分解。若反应还产生棕黄色烟雾,说明有机质还较多,要反复补加适量硝酸,加热分解至液面平静,不产生棕黄色烟雾,然后取下。稍冷后,加入氢氟酸 5mL,加热煮沸 10min,取下,冷却。加入高氯酸 5mL,蒸发至近干。然后再加高氯酸 2mL,再次蒸发至近干,残渣为灰白色,冷却。加入 1% HNO_3 25mL,煮沸溶解残渣,移至 50mL 容量瓶中,加水至标线,摇匀待测。

3. 王水-HF- HClO_4 分解法

称取 0.5000~1.000g 样品,置于聚四氟乙烯烧杯中,加少量水润湿,加王水 10mL,盖好盖子,在室温下放置过夜。置于 120℃ 电热板上分解 1h,待溶液透明,液面平稳后(否则应补加适量王水继续分解),取下稍冷。加 72% HClO_4 5mL,逐渐升温至 200℃,加热至冒浓厚白烟、残液剩 0.5mL 左右,取下冷却。再加 40% HF 5mL,去盖,在 120℃ 加热挥发去硅,蒸至近干,冷却。再加 HClO_4 1mL,继续加热蒸至近干(但不要干透),以驱除 HF。加 1% HNO_3 10mL,温热溶解,定容至 50mL,立即移入干燥洁净的聚乙烯瓶中,保存备用。

第二种和第三种分解方法制得的试液可用于底质中全量 Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Cr 的分析^[2]。

上述为一般的样品消解方法，在实际分析测试中，需根据样品和待测元素的实际情况，选择合适的消解方法。

第二节 环境样品中金属元素的测定

样品分析前，需要了解样品的特性，检验是否存在基体干扰或背景吸收。一般通过测定加标回收率，判断基体干扰的程度。通过测定分析线附近 1nm 内的一条非特征吸收线处的吸收，可判断背景吸收的大小。根据检验结果，如果存在基体干扰，可加入干扰抑制剂，或用标准加入法测定并计算结果。如果存在背景吸收，用自动背景校正装置或邻近非特征吸收谱线法进行校正。对于基体复杂、待测元素含量低的样品可通过螯合萃取或离子交换等方法分离或降低产生基体干扰或背景吸收的组分，富集待测组分。

一、水和废水

1. 原子吸收光谱法快速测定天然水和污水中的微量元素^[3]

利用直接蒸发浓集试样的方法，不用化学处理，通过加入抑制剂，在乙炔-空气火焰中测定水中铁、钴、镍、锰、铅、铬、铜、锌和镉。在天然水、饮用水、工业用水和污水中九种元素的分析测定中，没有发现分子吸收的干扰和因黏度引起的物理干扰，回收率 90%~110%。

(1) 仪器与试剂 美国实验仪器公司 VIDEO22 双光束双通道原子吸收分光光度计；Visimax 铜、铅、锌、镉、镍、铁、钴、铬空心阴极灯；国产锰空心阴极灯和 D₂ 灯。

水为二次离子交换水。标准液配制：称取含元素 0.1000g 的化合物（铬用重铬酸钾，其他金属用氧化物），酸溶（或水溶），定容于 100mL 容量瓶中，即 1mg/mL，临用时稀释成所需浓度。

(2) 测量条件 Cr 燃烧器高度为 5mm，乙炔流量为 1.5L/

min, 空气流量为 4L/min, 试样喷雾量为 3mL/min; 其他元素燃烧器高度均为 2mm, 乙炔流量为 1L/min, 空气流量为 5L/min, 试样喷雾量为 5mL/min。其他条件参照实验仪器公司火焰操作手册。

(3) 操作步骤 用聚乙烯塑料瓶取样, 塑料瓶临用前用硝酸(1+1)冲洗或用硝酸(2%)浸泡 24h, 再用去离子水冲洗干净。取样时, 用水样冲洗两次, 取样后, 立即用硝酸调试至 pH1.5 左右。

处理试样时, 将试样摇匀, 取 100mL 置于石英烧杯中, 加硝酸 5mL, 加热至沸腾。对污水试样, 取下, 冷却过滤, 除去悬浮物和固体残渣。继续加热蒸发至近 10mL 时, 冷却, 加硝酸 5mL, 高氯酸 2mL, 再加热蒸发至近干(不要蒸干), 用硝酸(0.5%)5mL 溶解残渣, 转入 10mL 比色管中, 用去离子水冲洗烧杯三次, 加入抑制剂氯化钙(含 10mg/mL 钙)0.2mL, 用去离子水稀释至 10mL, 摇匀。

(4) 标准系列配制 取含分析元素 $2\mu\text{g/mL}$ 的标准试液 0、0.25mL、2mL、4mL、6mL 和 8mL 于 10mL 比色管中(原文如此), 加入钙(10mg/mL)0.2mL, 硝酸(1+1)0.1mL, 用水定容, 同分析试样一样保持 pH1 的酸度。按前面工作条件做检量线, 吸入试样进行测定。

2. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中镉、铜、铅的在线富集预处理^[4]

将流动注射在线预富集系统与石墨炉原子吸收光谱法联用, 以 C_{18} 反相键合硅胶为柱材料, 5-磺基-8-羟基喹琳(SOX)为螯合剂, 2mol/L HCl-0.1mol/L HNO_3 为洗脱液, 以固定体积方式测定了 Cd、Cu 和 Pb, 富集倍数分别为 22、28、26 (与 $30\mu\text{L}$ 进样量相比), 检测下限(3σ)分别为 0.7ng/L、4.2ng/L 和 5.4ng/L。

(1) 仪器和试剂 所用的实验仪器主要包括原子吸收光谱仪(日立 180-50 型), GA-3 型石墨炉, 空心阴极灯及组合式流动注射分析仪(沈阳电影反光镜厂)。

1.00g/L 的标准储备液按常规方法配制成, 标准工作溶液通过用 0.2% 硝酸逐级稀释储备液而制得(用时现配)。SOX(国产) 直接用二次去离子水配制, 实验所用试剂均为优级纯或分析纯, 所用水为二次去离子水。

(2) 微型富集柱的制备 采用的圆柱形富集柱内径为 1.0mm, 长为 2cm, 内填充 C_{18} 反相键合硅胶, 吸附材料充填部分长约 8mm (相当体积 $15\mu\text{L}$), 两边用泡沫塑料填充。用内径 0.5mm 的聚四氟乙烯管与流动注射系统联结, 采用最短的管路以减少阻力及死体积, 新柱在使用前用二次去离子水按预富集程序进行 15 次冲洗, 以除去吸附材料和泡沫塑料上可能存在的痕量待测组分。

(3) 实验方法 实验采用两个蠕动泵, 一个泵顺次引入 SOX 与样品的混合液和去离子水淋洗液, 另一个泵顺次引入 HCl-HNO_3 洗脱液和将洗脱液隔开的空气。一个完整的预富集和洗脱过程包括 4 个步骤, 共需要 150s 的时间(包括进样 60s)。

① 第一步为富集, 为了降低测定的空白值, SOX 溶液先通过前柱(与富集柱一样也填充 C_{18} 反相键合硅胶, 吸附材料填充部分约 $500\mu\text{L}$)进行纯化, 然后与酸性样品溶液汇合, 待测组分以螯合物的形式吸附在富集柱中的 C_{18} 反相键合硅胶上。

② 第二步为淋洗, 以去离子水淋洗富集柱, 以除去样品的基体组分及柱中过量的试剂, 然后用空气将管路及柱中残留的水分除掉。

③ 第三步为洗脱, 用 $2\text{mol/L HCl-}0.1\text{mol/L HNO}_3$ 充满洗脱液收集管(体积为 $30\mu\text{L}$), 充满后, 用空气将此 $30\mu\text{L}$ 洗脱液排入废液池或引入石墨管。将前 2 次(Cd、Pb)或 3 次(Cu)洗脱液 $60\mu\text{L}$ 或 $90\mu\text{L}$ 排入废液池, 而将第 3 次(Cd、Pb)或第 4 次(Cu)洗脱液引入到石墨炉(GF)原子化器中。

④ 第四步为清理, 用洗脱液洗脱柱上残留的待测组分并引入到废液池中。在整个实验过程中, 均采用峰面积测量方式以提高测定结果的精密度, 原子化时停气, 氘灯扣除光谱背景, 石墨炉操作程序列于表 4-1。

表 4-1 测定三种元素的石墨炉操作程序

步 骤	时间/s	温 度/℃			纯气体流速 /(mL/min)
		Cd	Cu	Pb	
干燥	30	100	100	100	150
灰化	30	400	700	400	150
原子化	7	1500	2500	1800	0
清洗	3	2500	2800	2800	150

(4) 共存离子的影响 研究自然界中最普遍存在的基体成分对待测元素 Cd、Cu 和 Pb 测定的影响结果表明, 当这些元素的含量为待测元素的 1000 倍时, Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 不影响测定结果。这主要是由于螯合剂特殊的性质及有效淋洗过程造成的, 表明该流动注射吸附预富集系统能很好地消除共存的基体元素的干扰。

(5) 样品分析 采用该系统对一些矿泉水及自来水样品进行了分析。水样未经其他处理, 只是用 HNO_3 调节至所需酸度。测量结果回收率 91%~101%, 令人满意。

3. 测定高纯水中痕量杂质 Mn、Cd 和 Cr 的原子吸收光谱分析技术^[5]

为了克服在环境无净化条件下的污染和采用化学处理预富集而引入较高的空白值, 采用了“空气参比-炉内富集-先测样品后测标准”的无火焰原子吸收光谱分析技术, 测定高纯水中纳克/升级的痕量元素 Mn、Cd、Cr, 方法简便、快速。测定各元素的相对标准偏差 $\leq 10\%$ 。

(1) 仪器设备 PE-5000 型原子吸收分光光度计; AS-40 型自动进样器; HGA-500 型石墨炉; 056 型记录仪; PRS-10 型打印机; 标准石墨管 (PE 公司); 氩气 (99.99%); 各检测元素的空心阴极灯。

(2) 测定条件 见表 4-2。

表 4-2 测定条件

元 素		Mn	Cd	Cr
波长/nm		279.5	228.8	357.9
缝宽/nm		0.2	0.7	0.7
灯电流/mA		10	3	5
干燥	温度/℃	120	120	120
	(升温/恒温时间)/s	25/15	25/15	25/15
灰化	温度/℃	1200	500	600
	(升温/恒温时间)/s	7/10	10/50	10/15
原子化	温度/℃	2400	1800	2700
	(升温/恒温时间)/s	2/2	3/3	3/4
清洗	温度/℃	2700	2700	2700
	(升温/恒温时间)/s	2/2	2/2	0/3

按表 4-2 的检测条件,用空气置零,先测样品,后测标准液。进样总体积为 $200\mu\text{L}$,每次进样 $50\mu\text{L}$ 。干燥后,用手控温度键停止升温,待炉管冷却后又进样。进样四次后按正常操作程序进行检测。当需要加入基体改进剂时,改进剂用量为 $10\mu\text{L}$ 。空白(空气)、样品和标准都要加改进剂。操作时,或是第一次进样就加改进剂,第二、三、四次进样不加;或是第一、二、三次进样不加,最后一次进样才加改进剂。标准液的进样量为 $10\mu\text{L}$ 。镉元素使用的改进剂为 $10\% \text{NH}_4\text{NO}_3$ 。

(3) 结论 采用“空气参比-炉内富集-先测样品后测标准”的无火焰原子吸收法测定高纯水中的痕量元素 Mn、Cd 和 Cr,空白小、无污染、简便、快速,同时克服了标准物可能产生的记忆效应对样品的影响,在无净化条件的实验中简便易行。

4. 萃取富集-火焰原子吸收法测定环境水中痕量砷^[6]

联合应用高效雾化器、缝式石英管火焰原子吸收法,采用萃取富集技术测定砷,使砷的检测灵敏度改善 267 倍,同时消除了大量盐类的干扰,避免了钠、铝等对石英管的损坏。该方法的线性范围为 $0\sim 25\mu\text{g/L}$,检出限为 $0.3\mu\text{g/L}$,相对标准偏差为 3.2% ,回收率为 $97.8\%\sim 101.0\%$,用于环境水样中痕量砷的监测,结果令人满意。

(1) 仪器及工作条件 美国 TJA 公司 AA-Scan I 型原子吸收分光光度计, Visimax- II 型砷空心阴极灯, L 型高效雾化器, 5cm 燃烧器, 缝式石英原子捕集器(石英缝管长 140mm, 内径 7mm, 缝长 50mm, 缝宽 1mm), 缝管与燃烧器间的间隙为 6mm, 工作条件为: 波长 197.2nm; 灯电流 5.0mA; 光谱通带 1.0nm; 乙炔流量 1.0L/min; 空气流量 6.0L/min。

(2) 试剂

① 砷标准溶液 称取经 110℃ 干燥 2h 的三氧化二砷 0.1320g 置于 50mL 烧杯中, 加氢氧化钠溶液 2mL, 搅拌溶解后用硫酸溶液调节至近中性, 转入 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 得到 1.00g/L 砷标准储备液。取上述溶液稀释成 1.0mg/L 砷标准使用液。

② 20% 氢氧化钠溶液 10% 硫酸溶液; 50% 碘化钾溶液。实验所用硫酸为优级纯, 其他试剂为分析纯, 水为 Milli-Q 高纯水。

(3) 实验方法 分取适量试液置于 25mL 比色管中, 用水稀释至刻度, 加硫酸溶液 0.5mL, 碘化钾溶液 0.2mL, 振荡 1min, 再加 2.50mL MIBK 萃取液, 振荡 2min, 静置分层, 取有机相上机测定。

采用萃取富集技术以高效雾化器、缝式石英管火焰原子吸收法测定, 砷的灵敏度达到 0.0006mg/L。

(4) 共存离子的影响 采用 $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{MIBK}$ 体系萃取砷, 水样中的盐类如 Na^+ 、 K^+ 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等不被 MIBK 萃取, Pb^{2+} 可被 MIBK 萃取, 实验用 197.2nm 的吸收线作为砷的分析线, 可克服 Pb^{2+} 的光谱干扰; 关于共存阴离子, 对 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的影响考察表明, 待测溶液中 SO_4^{2-} 的浓度达 2mol/L、 Cl^- 的浓度达 1mol/L 时没有发现对砷的测定产生干扰。

(5) 水样测定 取 25.00mL 水样(江水、井水、自来水、污水), 按实验方法测定, 同时进行加标回收试验, 回收率 99.5%~101.0%。

5. 塞曼效应石墨炉原子吸收法测定河水中微量铍^[7]

以镧或钡盐涂覆石墨管, 用铝或钙为基体改进剂消除干扰, 可

大幅度提高测定铍的灵敏度和稳定性,方法简便、快速,回收率 92.6%~105.0%, $RSD < 10.24\%$ 。

(1) 仪器及试剂 日立 180-80 偏振塞曼原子吸收分光光度计;日立 180-0780 无火焰原子化器;日立 180-0250 微机数据处理机及附属的打印机;056 型双笔记录仪(日本产);铍空心阴极灯(日立公司);pH S-2 型酸度计(上海产);去离子水或二次蒸馏水。

铍标准储备液:准确称取光谱纯金属铍 0.1g,加 HCl (1:1),加热溶解。用二次蒸馏水准确稀释至 100mL。此时盐酸酸度为 1mol/L、溶液含 Be 1mg/mL,Be 工作标准液由储备液逐级稀释而成。

La、Ba 浸泡液:均由光谱纯的 La_2O_3 、 $BaCO_3$ 配制而成。浸泡液中 La、Ba 的浓度为 5%。基体改进剂硝酸铝、碳酸钙溶液:分别称取一定量光谱纯 $Al(NO_3)_3$ 、 $CaCO_3$ 加数滴硝酸或盐酸配制而成。

(2) 仪器工作参数 波长 234.9nm;狭缝 1.3nm;灯电流 12.5mA;进样量 10 μ L;氩保护气流量 200mL/min;石墨炉原子化程序为干燥 80~120 $^{\circ}C$, 30s,灰化 600 $^{\circ}C$, 30s,原子化 2600 $^{\circ}C$, 7s,清洗 2800 $^{\circ}C$, 3s。

(3) 试样的采集处理 采集样品的聚乙烯塑料瓶使用前必须经 1:1 硝酸浸泡 24h,然后用水、蒸馏水、去离子水洗净。所采集的河水样必须在现场用硝酸(优级纯)调节 pH 3 左右(pH 试纸验定)。取回后保存在实验室暗处澄清,一份直接取上层清液分析;另一份经过滤后分析。

(4) 分析方法 用经 5% Ba 液或 La 液浸泡 24h 处理的石墨管,加入 25mg/L Ca(II)或 Al 盐(III)盐作为基体改进剂,按仪器工作参数测定河水样品中的 Be,方法回收率 96.9%~112.6%,变异系数 6.8%~10.4%。

6. 石墨炉原子吸收法测定天然水中痕量硒^[8]

分别采用钡、钡-硝酸镁及镍-硝酸镁作为基体改进剂,研究不同种类酸和不同浓度的酸对硒测定的影响。根据它们在不同介质中

各自的适应性,提出了用钡-镍-硝酸镁作测定硒的基体改进剂。试验证明,它是测定天然水中痕量硒的一种比较理想的基体改进剂。该法的特征质量为 $15\text{pg}(\text{pg}/0.0044\text{A})$,检出限为 $5.4\text{pg}(3s)$,相对标准偏差为 8.9% ,样品的标准加入回收率为 $91\%\sim 106\%$,灵敏度和准确度完全满足水质分析的要求,水样的分析结果与原子荧光法进行对照,令人满意。

(1) 仪器与试剂 PE-5000 型原子吸收分光光度计; HGA-500 型石墨炉; AS-40 自动进样器; 硒无极放电灯; 试验用水均为二次离子交换水。

硒标准溶液: 用金属硒配制成 1mg/mL 的储备液, 将此溶液稀释并保持在 3% 的盐酸介质中, 即为工作溶液。

钡-镍-硝酸镁基体改进剂: 用高纯金属钡、镍及硝酸镁配制成每毫升含钡 0.30mg 、镍 0.65mg 、硝酸镁 0.81mg 的溶液, 作为基体改进剂。

(2) 工作条件 波长 196.1nm ; 电源功率 6W ; 光谱通带 0.7nm ; 干燥温度 110°C (斜坡/保持 $=1/5\text{s}$)、 140°C ($15/5\text{s}$); 灰化温度 1100°C ($5/15\text{s}$), 原子化温度 2200°C ($0/3\text{s}$), 热除残温度 2600°C ($1/2\text{s}$)。

实验表明,在实际工作中选择基体改进剂钡 0.30mg/mL 、镍 0.65mg/mL 、硝酸镁 0.81mg/mL 的溶液用量 $20\mu\text{L}$, 按仪器工作条件注入不经浓缩的水样 $20\mu\text{L}$, 便可直接测定样品。

(3) 干扰实验 在选定的条件下, 下列 30 种元素的加入量 (μg) 为: K_2O 、 Na_2O (20), Al 、 CaO (0.5), MgO (50), Ba 、 SrO (2), Fe_2O_3 (0.32), Cu (0.16), Pb (0.8), Zn (0.08), Li_2O (0.04), Ag 、 Cd (0.1), MnO 、 Co 、 Ni 、 Cr 、 Sn (0.2), V (0.002), Mo (0.1), BeO 、 Ga 、 In 、 Ge (0.02), Bi 、 F^- 、 Cl^- (0.4), SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} (8) 均不干扰硒的测定。

7. 交联壳聚糖富集分离冷原子吸收分光光度测定环境水样中痕量无机汞^[9]

采用不溶于酸碱的交联壳聚糖, 以 EDTA 为络合剂选择性富

集分离,冷原子吸收分光光度法直接测定环境水样中痕量无机汞,方法的线性范围为(30~500)ng/L;富集倍数达100倍;用于分析实际水样,回收率为94%~98%;检测下限(3σ)为7.8ng/L;相对标准偏差小于6%。

(1) 仪器和试剂 F732 冷原子吸收测汞仪(上海新光仪器厂);石英亚沸蒸馏器(江苏石英玻璃仪器厂);函数记录仪(上海大华仪表厂);DF801 型 pH-mV 计。

交联壳聚糖:称取 6.0g 可溶性壳聚糖溶于 320mL 1%的醋酸溶液中,剧烈搅拌的同时,缓慢加入 6mL 环氧氯丙烷;然后,逐渐滴加 50mL 5%的氢氧化钠,继续反应 18h,直至生成一白色固体,抽滤后,用水洗至中性;再以少量丙酮冲洗。烘干、碾磨,以孔径为 0.075mm 分样筛筛分后备用。

标准无机汞储备液[1g/L Hg(II),日本和光纯药工业株式会社制],将标准溶液以 0.5mol/L 盐酸稀释,配制成 0.1mg/L Hg 的操作液;2%(ρ)^①EDTA 溶液:称取 2.0g EDTA 络合剂,用水溶解并定容至 100mL;1%(ρ)硼氢化钾溶液:在 20mL 水中溶解 0.2g 氢氧化钠,加入 1.0g 硼氢化钾,溶解后过滤,定容至 100mL;该试剂在使用前配制;盐酸、氢氧化钠等试剂均为优级纯;所用水均为石英亚沸水。

(2) 富集分离及测定步骤 取待测水样(最大取样体积 1L),加入 3.0mL 2%的 EDTA,将试液 pH 值调为 5,加入 10mg 交联壳聚糖,振荡 12min。以 0.45 μ m 滤膜抽滤,并以适量水淋洗;再用 10mL 水将富集无机汞后的交联壳聚糖洗进冷原子吸收测汞仪的还原反应瓶,加入 0.2mL(1+3)盐酸和 0.2mL 1%硼氢化钾溶液直接还原测定。

实验表明,交联壳聚糖不干扰汞的还原测定,富集后的交联壳聚糖可直接还原测定,其对无机汞的饱和吸附容量是 18.5mg/g。

(3) 工作曲线 按实验步骤测定标准溶液,在 30~400ng/L

① (ρ)表示所示浓度为质量浓度;(φ)表示所示浓度为体积分数。下同。

的浓度范围内存在着较好的线性关系:

$$A=0.013+1.91\times 10^{-3}c, r=0.998$$

(4) 共存物质的影响 主要干扰物质是能与 EDTA 络合的金属离子, 其中, 15mg/L Ca^{2+} 、15mg/L Mg^{2+} 、8mg/L Fe^{3+} 、40mg/L Al^{3+} 、7mg/L Cu^{2+} 、10mg/L Pb^{2+} 、12mg/L Zn^{2+} 、2000mg/L Na^{+} 、2500mg/L K^{+} 、3200mg/L SO_4^{2-} 、3050mg/L Cl^{-} 、8mg/L Cr^{3+} 、20mg/L Mn^{2+} 、12mg/L Ni^{2+} 对测定不产生干扰; 大量 NO_3^{-} 、 PO_4^{3-} 等阴离子不产生干扰, 并且其他形态的有机汞包括甲基汞、乙基汞、苯基汞在同样实验条件下, 不被交联壳聚糖富集, 所以, 有机汞也不干扰交联壳聚糖对无机汞的富集分离。

8. 天然水中痕量无机汞和有机汞的测定^[10]

采用 8-羟基喹啉络合, 活性炭吸附-冷原子吸收法测定天然水中痕量的无机汞和有机汞, 方法灵敏度高, 操作比较简单, 适用于测定天然水及轻度污染水中痕量无机汞和有机汞。天然水中加入 0.03~0.5 $\mu\text{g/L}$ 无机汞和 0.02~0.04 $\mu\text{g/L}$ 有机汞时, 回收率可达 87%~123%, 同时测得总汞值与无机汞和有机汞之和吻合。特征浓度为 0.0010 $\mu\text{g/mL}$ /1%, 检出限为 0.0097 $\mu\text{g/L}$ 。

(1) 仪器和试剂 岛津 AA-610S 型原子吸收光谱仪 (带测汞附件)。

无机汞标准液: 采用优级纯氯化汞配制, 其标准储备液用硝酸稀释制备, 标准工作液中添加适量 1% 的重铬酸钾。

有机汞标准液: 用纯度 98% 的氯化乙基汞配制, 其标准储备液用少量乙醇溶解后配制, 标准工作液中添加 L-半胱氨酸。

8-羟基喹啉为丙酮饱和溶液。

活性炭采用市售活性炭粉经浓硝酸及氢氟酸浸泡数日后, 用去离子水洗至中性后烘干备用。

微孔滤膜 (上海第十制药厂生产), 直径 50mm, 孔径 0.45 μm 。

(2) 试样分析 取 1L 水样, 调节至 pH 9, 加饱和 8-羟基喹啉 0.5mL, 活性炭 100mg, 振摇放置数小时待吸附平衡后, 于过滤器上

过滤。将滤膜与活性炭一起转入 100mL 具塞三角瓶中, 加 5mol/L 硝酸 10mL 充分振摇后于离心机上离心分离, 将上清液转入 50mL 具塞比色管中, 重复上述操作, 再洗涤一次, 洗出无机汞。然后用 11mol/L 硝酸洗涤两次, 洗出有机汞。将洗脱液用去离子水稀释至 50mL, 再加 30% 氯化亚锡还原后于原子吸收光谱仪上测定。

试验表明, 采用 pH9 时、8-羟基喹啉用量 0.5mL、活性炭用量 100mg 是对有机汞和无机汞吸附的最佳条件, 捕集效率达 90% 以上。

9. 石墨炉原子吸收光谱法测定地面水中铝^[11]

用石墨炉原子吸收分光光度法, 采用加入基体改进剂技术, 建立了测定铝的原子吸收光谱分析方法。该方法的线性范围为 0~20 $\mu\text{g/L}$, 检出限为 0.042 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 1.51%, 回收率为 96.2%~101.6%, 用于监测地面水中铝, 获得满意结果。

(1) 主要仪器 美国 AA-Scan 1 型原子吸收分光光度计, CTF188 型石墨炉。

(2) 测定条件 波长 309.30nm; 灯电流 5.0mA; 带宽 1.0nm; 背景校正 S-H; 积分方式峰面积; 积分时间 6s; 试样池热解涂层石墨管; 进样体积 20 μL 。

石墨炉升温程序: 干燥 150 $^{\circ}\text{C}$ 升温 2s, 保温 3s; 灰化一 900 $^{\circ}\text{C}$ 升温 5s, 保温 10s; 灰化二 1100 $^{\circ}\text{C}$ 升温 5s, 保温 15s; 原子化 2350 $^{\circ}\text{C}$, 4s; 清除 2450 $^{\circ}\text{C}$, 1s。

保护气体高纯氩, 300L/min 原子化时停气。

(3) 主要试剂 铝标准溶液: 准确称取硫酸钾铝 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 1.785g 溶于水中, 定容至 1L, 此溶液为 0.1mg/mL 铝储备液, 取上液稀释成 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 的铝标准使用液; (1+1) 盐酸 (GR); 6% 硝酸镁 (AR); 水为离子交换蒸馏水。

(4) 试验方法 移取适量含铝试液于 100mL 容量瓶中, 用 5mL (1+1) 盐酸酸化, 再加 6% 硝酸镁溶液 1mL, 用水稀释至刻度, 上机测定。

(5) 标准曲线及线性范围 分别移取铝标准使用液 0、

0.5mL、2.5mL、5.0mL、7.5mL、10.0mL,按试验方法得到 0、1 μ g/L、5 μ g/L、10 μ g/L、15 μ g/L、20 μ g/L 的铝标准工作液,上机测定,绘制标准曲线。铝浓度在 0~20 μ g/L 内符合比耳定律。回归方程为: $y=0.03034x-0.002388$, $r=0.9997$ 。

(6) 样品测定及回收率 分别取江水样品、水库水样及河水样品 5.0mL,按试验方法测定,同时进行样品标准加入试验,回收率 96.2%~101.6%。

10. 石墨炉原子吸收法测定废水中锑^[12]

以钼作为基体改进剂建立了测定废水中锑的石墨炉原子吸收光谱分析法。方法线性范围为 0~10mg/L,检测限为 0.02mg/L。相对标准差为 3%,回收率为 96.7%~101.3%,结果令人满意。

(1) 主要仪器及试剂 AA-Scan 1 型原子吸收分光光度计,美国 TJA 公司; CIF188 型石墨炉; Visimax-II 型锑空心阴极灯; 10.0mg/L 锑标准溶液; 钼溶液:称取适量光谱纯钼溶于硝酸,配制成 10g/L 硝酸钼溶液; 硝酸、盐酸均为优级纯; 高纯水。

(2) 测定条件 波长 231.1nm,光谱通带 0.2nm,灯电流 6.0mA,氩气 200mL/min,进样量 20 μ L,背景校正 S-H。

石墨炉程序:干燥 120℃,升温 30s,保温 10s;灰化 800℃,升温 15s,保温 10s;原子化 2200℃,停气 4s;清除 2300℃,2s。

(3) 试验方法 取适量含锑试液于 25mL 容量瓶中,用水稀释近刻度,加入硝酸钼溶液 150 μ L,摇匀,定容,按上述条件测定。

(4) 线性范围、检测限及精密度 试验表明,锑含量在 0~10mg/L 范围内有良好的线性关系,相关系数为 0.9990;分别对空白溶液和含 0.570mg/L 锑的废水测定 15 次,以空白信号的 3 倍标准差计算检测限为 0.02mg/L。废水测定的相对标准差为 3.2%。

(5) 干扰试验 锑的原子吸收灵敏线为 217.6nm,铅、铜在 217.6nm 处对测锑有光谱干扰。选用锑的次灵敏线 231.1nm 作为分析线,表明在此分析线测锑,没有光谱干扰出现。

(6) 样品测定及回收率 取 25.0mL 废水样品,进行测定,同时进行加标回收试验,回收率为 96.7%~101.3%。

11. 钨丝笼电极电解预富集-石墨炉原子吸收法测定水中痕量银^[13]

电解预富集, 石墨炉原子吸收法测定痕量金属离子是一种准确、灵敏的方法。用钨丝绕成笼状多圆盘电极, 用电解法对水中痕量银进行富集, 再放入石墨杯中进行原子吸收测定。选用 $1.6\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 做富集底液, 测定线性范围为 $0.01\sim 0.5\text{ng/mL}$, 相对标准偏差为 4.2% , 检出下限为 0.005ng/mL , 30 多种共存离子不干扰测定, 回收率 $88\%\sim 103\%$ 。

(1) 仪器与试剂 日立 180-80 型原子吸收光谱仪 (附石墨杯); MF-IA 型多功能伏安仪; 磁力搅拌器。

电极制作: 用 $\phi 0.4\text{mm}$ 钨丝弯成笼状 (多层重叠圆盘), 钨丝笼的外径略小于石墨杯的口径, 高度比石墨杯储液槽的深度略大些 (以不遮挡光路为准), 笼电极底部形状必须能平稳放至石墨杯中, 以免在开启石墨炉时受气流的冲击使引线部分抖动而影响结果。采用笼状的目的是增大电极面积。

(2) 原子吸收测量条件 波长 328.1nm ; 光谱通带 1.3nm ; 灯电流 5mA ; 载气 Ar, 流量 200mL/min 。石墨炉升温程序为: 干燥 $80\sim 120^\circ\text{C}$, 15s ; 灰化 1000°C , 15s ; 清洗 2800°C , 3s 。

(3) 试样测定 以 MF-IA 型多功能伏安仪为恒电位源, 以钨丝笼电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝为对电极。取 22.7mL 试液于电解池中, 加入 $18\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 2.3mL , 插入电极, 控制工作电极电位为 -0.1V (vs. SCE), 搅拌富集 2min , 取出电极, 用滤纸小心吸去笼电极上的残留底液, 将电极放入石墨杯中, 笼状部分置于储液槽中, 引线靠近杯壁一侧以避免光路。石墨炉原子吸收法测吸光度。

试验表明, HCl 、 HNO_3 、 HAc 、 KCl 、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 、 HAc-NaAc 为底液试验, 其效果均低于相应的 H_2SO_4 底液, 以 $16\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 浓度底液, 测得的吸光度最大。

钨丝笼电极电位试验表明, 当富集电位变负, 吸光度值增大, 至 -0.1V (vs. SCE) 后, 不再增加, 且有下降趋势。随富集时间

延长,吸光度值增大,采用 2min 富集,如欲进一步提高灵敏度,可延长富集时间。电位值和搅拌速度对吸光度值亦有影响,需控制以提高精密度。

试验表明,底液中存在的大量的共存元素 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SCN^- 、 F^- 、柠檬酸根、酒石酸根对测定无干扰。在含 Ag 为 0.1ng/mL 的底液中分别加入 4000 倍(未做更高含量) Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 In^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Br^- 、 CrO_4^{2-} 、 MoO_4^{2-} 、 Ac^- 、 PO_4^{3-} 、 CN^- , 400 倍量的 Hg^{2+} 、 I^- 不干扰 Ag^+ 的富集测定。

(4) 测定范围、精度及检出限 在 0.01~0.5ng/mL 范围内,银浓度与吸光度值具有良好的线性关系。对含银浓度为 0.1ng/mL 的底液进行 10 次平行测定,所得吸光度值的变动系数为 4.2%。当吸光度信号两倍于噪声时的测定检出限为 0.005ng/mL,如适当延长富集时间,灵敏度可进一步提高。用该方法分别对地面水、地下水、长江水等样品进行测定,回收率为 93%~103%。

12. 氢氧化铝共沉淀浮选石墨炉原子吸收测水中铬(Ⅲ)与铬(VI)^[14]

采用氢氧化铝共沉淀浮选,石墨炉原子吸收光谱法测定天然地表水和饮用水中痕量 Cr(Ⅲ)。Cr(VI)用硫酸亚铁还原后,同法测定。

(1) 仪器和试剂 180-80 型偏振塞曼原子吸收分光光度计,铬空心阴极灯,自制浮选池,国产 DF-801 型酸度计,电磁搅拌器。

Cr(Ⅲ)标准储备液:准确称取分析纯铬粉溶于盐酸制得,1000mg/L。

Cr(VI)标准储备液:准确称取分析纯重铬酸钾溶于二次蒸馏水制得,1000mg/L。

铝液:准确称取高纯铝屑溶于盐酸,二次蒸馏水稀释制得,10mg/mL。

硫酸亚铁溶液：含 Fe(II) 1mg/mL。

油酸钠溶液：2mg/mL 的 70% 乙醇溶液。

十二烷基硫酸钠溶液：4mg/mL 的二次水溶液。

(2) 仪器工作条件 波长 359.3nm；灯电流 7.5mA；狭缝 1.3nm；进样体积 $10\mu\text{L}$ ；峰面积测定。

石墨炉条件：干燥 $80\sim 120^\circ\text{C}$ ，30.0s；灰化 700°C ，30.0s；原子化 2600°C ，7.0s；净化 2700°C ，3.0s，原子化时停气。

(3) 条件试验 向 250mL 烧杯中加入 200ng Cr(III) [或 Cr(VI)]，二次蒸馏水至 200mL， Al(III) 一定量，用 2mol/L 氨水和 0.1mol/L 盐酸调 pH 值，搅拌，加油酸钠，乙醇 1mL，搅匀，移入自制浮选池。通氮气浮选，收集泡沫与浮渣，用盐酸 (1+1) 溶解并消泡。二次蒸馏水定容至 10mL，GFAAS 测定。

水样处理：采集水样，加硝酸至 0.1% 固定。取样 200mL，同样测定。

通过条件实验确定浮选条件为：溶液 pH9.5；共沉淀剂 Al 用量为 8.0mg；油酸钠用量为 1mg；氮气流速为 $20\sim 30\text{mL/min}$ 。

(4) 共存阴阳离子对 Cr(III) 共沉淀浮选的影响 考察了水中常见离子如 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 12 种阳离子； Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 6 种阴离子对 Al 共沉淀 Cr(III) 浮选行为的影响。结果表明高浓度的 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 SO_3^{2-} 阴离子均在 pH9.5 的共沉淀浮选时被分离除去，不影响测定；溶液中 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 含量是 Cr(III) 含量的 10^4 倍以内均不影响测定；若溶液中 Mn^{2+} 含量超过 Cr(III) 含量 10^4 倍，在此实验中即达 $10\mu\text{g/mL}$ 时会出现大量棕色 MnO_2 沉淀，不溶于盐酸而影响测定； Fe^{2+} 的含量达到 $10\mu\text{g/mL}$ 以上时溶液中会出现一些肉眼可见的红棕色絮状物，但溶于盐酸不影响测定；大量的高浓度共存离子对该法共沉淀浮选测定 Cr(III) 均无影响，使得该法可用于某些特殊样品中 Cr(III) 的分离测定。方法选择性好，应用范围广。

溶液中 Cr(VI) 量比 Cr(III) 量大 10 倍以内对共沉淀浮选无影响。

(5) 工作曲线及方法的精密度和检出限 根据所测水样中含 Cr 量范围, 取不同量 Cr(III) 标准溶液配成含 Cr(III) 分别为 0.00、0.20、0.40、0.60 和 $0.80\mu\text{g/L}$ 的标准系列, 为保持标液与浮选液成分大致相同, 在标液中分别都加入一定量 Al 液、油酸钠和盐酸, GFAAS 测定吸光度, 绘制标准工作曲线。

对 7 份浓度为 $0.50\mu\text{g/L}$ 的 200mL 标准水样进行平行测定。结果的平均值为 $0.51\mu\text{g/mL}$ (吸光度为 0.103), $\text{RSD}=3.4\%$ 。15 份空白溶液测定值的标准偏差 S_0 为 1.85×10^{-3} 。按置信度 99.6% 计算, 求得方法的检出限为 $0.027\mu\text{g/L}$ 。

(6) 样品分析与加标回收

Cr(III) 的测定 取 200mL 采集水样, 同前操作, 共沉淀浮选后 GFAAS 测定即得。

Cr(VI) 的测定 取 200mL 采集水样, 加入 FeSO_4 溶液 [含 Fe(II) 1mg/mL] 4mL, 用盐酸 (1+1) 调 $\text{pH}2.0$, 搅拌 15min 以还原 Cr(VI) , 用 Al 共沉淀浮选操作同前。所得浮选液用 GFAAS 测定得总 Cr 含量, 差减法可求得 Cr(VI) 量。

加标回收 使用选定的条件测定水样中的 Cr(III) 和 Cr(VI) , 再在水样中加入标准 Cr(III) 和 Cr(VI) , 测定其回收值, 标准加入回收率为 96.0%~104.0%。

13. 离子交换-原子吸收光谱法测定海水中痕量铜、铅、锌、镉、铁、锰^[15]

用国产 D401 型螯合树脂分离富集海水中铜、铅、锌、镉、铁、锰等痕量元素, 并用原子吸收光谱仪测定其含量。与溶剂萃取法的结果比较, 各元素检测的定量下限为: 铜 $0.5\mu\text{g/L}$ 、铅 $0.1\mu\text{g/L}$ 、锌 $1.0\mu\text{g/L}$ 、镉 $0.01\mu\text{g/L}$ 、铁 $2.0\mu\text{g/L}$ 、锰 $2.0\mu\text{g/L}$ 。方法精密度在 4%~8% 之间, 回收率为 90%~102%。

(1) 实验准备 配制乙酸铵缓冲液 (AR): 乙酸铵 7g 加冰醋酸 3mL, 用二次去离子水稀释至 100mL, 此缓冲液的 pH 值为

4.6, 供测铜、铅、锌、镉铁用 (测锰的缓冲液的 pH 值为 8.0)。

装柱 称取经上述处理的氢型树脂 1g, 用二次去离子水将树脂充分浸泡后装柱。柱底先垫少许玻璃棉, 将树脂连同水倾入柱内, 让树脂自由下沉, 严防树脂上方出现气泡。树脂柱上方再垫少许玻璃棉, 排去水, 以 10mL 3mol/L 硝酸再次纯化树脂柱, 用二次去离子水冲洗树脂柱至 pH 值为 4.6。

(2) 仪器 WFX-1A 原子吸收分光光度计; XY 函数记录仪。

(3) 测定方法及条件 Cu、Zn、Fe、Mn 采用火焰原子吸收法。其条件分别为: 波长 324.8nm、213.9nm、248.3nm、279.5nm; 灯电流 2mA、4mA、6mA、5mA; 狭缝 0.1mm、0.2mm、0.05mm、0.2mm; 阻尼均为 1; 空气/乙炔 380/80L/h、380/80L/h、380/85L/h、380/85L/h; 标尺扩展 4X、无、2X、4X; 记录仪均为 10mV。

Cd、Pb 采用石墨炉原子吸收, 其条件为波长 228.8nm、283.3nm; 灯电流 4mA、5mA; 狭缝 0.2mm、0.2mm; 阻尼 1.1; 氩气流量 0.8L/min、1L/min; 干燥电流/时间 30/20A/s、30/20A/s; 灰化电流/时间 50/20A/s、100/4A/s; 原子化电流/时间 200/4A/s、220/4A/s; 记录仪 10mV、10mV; 记录纸 1 小格相当于 0.002 值。

(4) 样品分析 吸取 200mL 海水样品 (样品采集时加酸固定至 pH 值为 1~2), 调节 pH 值为 4.6 (测锰时 pH 值为 8.0), 加入 pH 值为 4.6 的乙酸铵缓冲液 10mL (测锰用 pH 值为 8.0 的缓冲液), 混合后以 3mL/min 流速通过树脂柱, 柱子用 pH 值为 4.6 的乙酸铵缓冲液 50mL 淋洗, 最后用 50mL 去离子水洗去树脂柱上残留的乙酸铵, 待测元素用 3mol/L 硝酸洗脱, 收集 10mL 洗出液, 分别按测定条件用火焰原子吸收法测定铜、铁、锌、锰, 用无火焰原子吸收法测定镉和铅。采取同一步骤用无待测金属离子的海水或二次去离子水做工作曲线, 并平行做空白试验。

分别将同一海水样品采用 D401 型螯合树脂分离和双硫脲-甲基异丁基甲酮络合萃取后用原子吸收光谱测定进行对照。这两种方法

所测定的南海 5 个海水样品结果基本一致。

14. 催化荧光法测定痕量铬 (VI)^[16]

在 HAc-NaAc 缓冲介质中, 痕量铬 (VI) 对过氧化氢与罗丹明 B 的氧化还原反应具有催化作用, 使罗丹明 B 的荧光减弱, 据此建立催化荧光法测定痕量铬 (VI) 的方法。方法的检测限为 $3.32\mu\text{g/L}$, 测定范围为 $0.01\sim 0.16\text{mg/L Cr(VI)}$ 。该法已用于测定电镀液, 电镀废液, 电镀金排放液中痕量 Cr(VI)。

(1) 主要仪器与试剂 RF-540 型荧光光度计 (日本岛津公司), 930 型荧光光度计 (上海第三分析仪器厂)。Cr(VI) 标准溶液: 用重铬酸钾配制 Cr(VI) 含量为 1.0g/L 的储备液, 用时稀释至 5.0mg/L ; 醋酸-醋酸钠缓冲溶液: pH 3.85; 过氧化氢溶液: 30%; 罗丹明 B (RhB) 溶液: $1.0\times 10^{-4}\text{mol/L}$; 所用试剂均为分析纯或优级纯。

(2) 实验方法 于 25mL 容量瓶中加入 1.0mL $1.0\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 罗丹明 B 溶液、0.5mL 30% 过氧化氢、0.4mL pH 3.85 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液、适量 Cr(VI) 标准溶液, 加水定容、摇匀, 放入沸水浴中, 同时开启秒表, 7min 后取出, 流水冷却 3min 终止反应。以 560nm 为激发波长, 576nm 为发射波长, 测定溶液的荧光强度值 F , 以对应试剂空白为 F_0 , 计算 $\Delta F = F - F_0$ 。

(3) 样品分析 吸取适量样品溶液调 pH 值近中性, 经阳离子交换树脂处理后定容。再取一定量试液按实验方法进行测定, 并做标准加入回收试验。回收率在 95.9% ~ 103.9% 之间, 结果令人满意。

15. ICP-AES 测定环境水监测样中 Ga、In、Ti、I^[17]

选择载气流量 0.7L/min, 观测高度 14mm, Ga 294.363nm、In 230.606nm、Ti 334.904nm、I 206.163nm 工作条件, 基体 K 2.5mg/mL、Na 2.5mg/mL、Ca 1.5mg/mL、Mg 1.5mg/mL、Al 0.8mg/mL 不干扰待测元素测定。同时, 在含碘溶液中加入 H_2O_2 作为氧化剂将 I^- 氧化成 I_2 进样, 提高了传输效率, 使碘的检测限由常规雾化进样的 26ng/mL 降至 0.6ng/mL。其他元素的检测限

为 Ga 8ng/mL、In 12ng/mL、Ti 0.7ng/mL。

(1) 仪器及主要工作参数 JY38S 型单道扫描光谱仪, 全息光栅, 刻线数 4320 条/mm, 焦距 1m, 入射狭缝 $20\mu\text{m}$, 出射狭缝 $50\mu\text{m}$; JY2301 射频发生器, 频率 40.68MHz, 板压 390kV, 阳流 0.36mA, 栅流 140mA; 三层同轴石英等离子炬管; 同轴玻璃气动雾化器, 双层玻璃雾室; 氩气流量: 冷却气 12L/min, 载气 0.7L/min; 观测高度, 14mm (负载线圈上方); 分析线波长 Ga 294.363nm、In 230.606nm、Ti 334.904nm、I 206.163nm。

(2) 试剂 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 均为分析纯。

Ga 标准溶液: 称取 1.3443g Ga_2O_3 (优级纯) 于 300mL 烧杯中, 加入 30mL HCl (1+1), 在水浴上加热溶解, 冷却后移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀至刻度, 摇匀。此溶液 1mL 含有 1mg Ga。

In 标准溶液: 称取 1.0000g 金属 In (99.99%) 于 300mL 烧杯中, 加入 30mL HCl (1+1), 置于水浴上加热使其完全溶解, 冷却后移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀至刻度, 摇匀。此溶液 1mL 含 1mg In。

Ti 标准溶液: 称取 1.0000g 金属 Ti (99.99%) 于铂坩埚中, 加入少许水, 慢慢滴加 HF 使样品溶解, 再滴加 HNO_3 将低价 Ti 完全氧化, 加入 10mL H_2SO_4 , 摇匀, 加热蒸发至冒白烟, 取下冷却至室温后, 移入 1000mL 容量瓶中, 用 H_2SO_4 (5%) 稀至刻度, 摇匀。此溶液 1mL 含有 1mg Ti。

I 标准溶液: 称取 1.3081g KI (优级纯) 于 300mL 烧杯中, 溶于水后移入 1000mL 容量瓶中, 以水稀至刻度, 摇匀。此溶液 1mL 含有 1mg I。

工作标准液由上述标准溶液用时逐级稀释配制。

16. 连续氢化物发生端视 ICP-AES 法测定水中痕量硒和汞^[18]

用自制的在线氢化物连续发生装置, 应用端视 ICP-AES 法测定水中痕量硒和汞。不需要专用氢化物发生装置, 分析成本低。在完成非氢化法测定或氢化法测定时不需拆卸或安装, 方法简便、快

速。测定水中硒和汞的测定，其检出限分别为 $2 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$ 和 $1 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$ 。

(1) 主要仪器与试剂 美国 TJA 公司 Trace Scan 电感耦合等离子体发射光谱仪，玻璃同心型雾化器，旋流雾化室，自制氢化物发生器。

硒、汞标准储备液： 1 mg/mL ，临用前用盐酸（1+99）逐级稀释； KBH_4 溶液： 100 g/L ，取 10 g KBH_4 用 10 g/L NaOH 溶液溶解，过 G3 垂熔漏斗过滤，置聚乙烯瓶中，放于冰箱内保存，本溶液可用两周。临用前用 10 g/L NaOH 溶液配成 5 g/L KBH_4 溶液。

(2) 分析条件 射频功率 1150 W ，载气压力 0.17 MPa ，样品注入量 2.0 mL/min ， KBH_4 溶液注入量 1.5 mL/min ，积分时间 5 s ，分析线硒 196.0 nm 、汞 184.9 nm 。

(3) 样品分析 取水样 100 mL ，加入浓盐酸 2 mL ，混匀，若水样浑浊，过滤，去掉前段滤液，取中段滤液上机测定。

17. ICP-MS 法测定酸雨中的 Pb^[19]

采用 ICP/MS 法分析酸雨中的 Pb 元素，在优化的工作条件下，Pb 的检出限 $0.002 \sim 0.003 \text{ ng/g}$ ，相对标准偏差 $0.02\% \sim 2.01\%$ 。

(1) 仪器与试剂 ELAN6000 ICP/MS 分析仪，Perkin Elmer 公司；美国 ICP/MS 专用调整液，调整元素： He_3 、 Mg_{24} 、 Rh_{103} 、 Pb_{208} 10 ng/g ，Perkin Elmer 公司；11355 ICP 多元素标准混合液 NO. 90392573 Pb 1000 mg/L ，Merck 化学药品公司； Y_{89} 、 Te_{128} 标准试剂 1000 mg/L ，和光纯药株式会社；硝酸为超高纯度 ICP/MS 专用，和光纯药株式会社。

(2) 样品处理 分别量取 100 mL 样品于聚四氟乙烯烧杯中，加入 5 mL HNO_3 ，在电热板上加热浓缩至约 15 mL 为止，冷却后于 100 mL 塑料容量瓶内定容，同时加入 $20 \mu\text{g/L}$ 的 Y_{89} 、 Te_{128} 作内标，定容待测。

(3) 标准曲线的配制 从 11355 ICP 多元素标准混合液中移取

2mL 溶液同时加入 (1+1) HNO_3 2mL 定容至 100mL 塑料容量瓶中制成 20ng/mL 标准中间液, 由标准中间液配制成 1000ng/mL 次标准中间液, 然后依次配制成 100ng/mL、50ng/mL、10ng/mL、5ng/mL、1ng/mL、0 的标准曲线系列, 并加入 20 $\mu\text{g/L}$ 的 Y_{89} 、 Te_{128} 作内标。由于 ICP/MS 测量浓度范围极低, 配制的次标准中间液及标准曲线溶液仅限于当天使用。

18. 降尘和降雨中稀土元素的浓度分布和来源的初步分析^[20]

应用 ICP-MS 可测定降尘中稀土元素的含量, 同时测定降雨中的稀土元素的浓度。

(1) 降雨和降尘样品的前处理及稀土元素的测定 降雨样品在测定前, 经 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 定容, 待测。降尘样品应用美国 CEM 公司生产的 MDS 2000 微波样品预处理系统进行高压消解。

(2) 稀土元素的测定 消解液中的稀土元素含量用 ICP/MS (VG Plasma Quard 3) 测定。仪器操作条件见相关文献, 10ng/mL 的 ^{115}In 作为内标, 试验中所用试剂均为优级纯。

19. 用同位素稀释电感耦合等离子体质谱法测定海水中的痕量铅^[21]

5-磺基-8-羟基喹啉用作微柱流动注射在线分离、富集和电感耦合等离子体质谱分析流程中的螯合剂, 与铅反应生成铅螯合物被硅酸镁吸附剂吸附, 实现痕量铅的分离、富集。对联用系统的参数如螯合剂用量、淋洗条件、洗脱条件和进样量等进行最优化, 测定标准水样和加标海水的铅回收率分别为 101% 和 97.9%, 相对标准偏差为 $\pm 0.98\%$, 检测限为 0.204 $\mu\text{g/L}$ 。

(1) 仪器和试剂 ICP-MS: HP4500 series 300 型, 美国 Agilent 公司产品; ISIS (Integrated sample introduction system) 流动注射装置, 美国 Agilent 公司产品。微柱: 内径 3mm, 长 50mm 的聚四氟乙烯 (Teflon) 管, 内填充硅酸镁盐等吸附剂, 两端装填有玻璃棉, 再用 Teflon 管 ($\phi 0.5\text{mm}$) 与流动注射系统相连, 30r/min 的流速为 3mL/min。所有连接的管线应尽可能短, 以减少死

体积。

主要试剂 铅同位素标准物质 (SRM981) 和富集铅同位素稀释剂 (SRM982) (美国国家标准局); 均经优级纯 HNO_3 溶解后配制而成; 1000mg/L 铊 (Tl) 标准储备液 GSBG62070-90 (8101); 国家钢铁材料测试中心; 0.1% 5-磺基-8-羟基喹啉 (8-HQS) (纯度 98%, Acros, USA); 直接用超纯水溶解配制; 实验所用的试剂均采用优级纯或分析纯试剂; 超纯水 ($\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$): 由 Minipore 装置制得。

海水取回后即过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 使用时调节 pH 值为中性。

(2) ICP-MS 工作条件 以 $10 \mu\text{g/L}$ 的 Li、Y、Ce、Tl 混合标准溶液对仪器条件进行了最优化, 最优化参数为: 射频功率 1200W; 采样深度 6.8mm; 等离子气 16L/min; 辅助气 1.0L/min; 载气 1.0L/min; 采样锥直径 0.8mm; 截取锥直径 0.4mm。

(3) 样品分析 取一定量的海水, 加入铅的同位素稀释剂 SRM982 及内标元素 Tl, 用 6mol/L 氨水或 2% HNO_3 调节溶液的 pH 值至 7 左右或进行在线调节, 按分析程序测定铅 208 和 206 同位素的比值。

二、土壤和底质及其他固体污染物

1. 流动注射在线离子交换微柱富集-火焰原子吸收法测定环境样品中的铜、铅和镉^[22]

用流动注射在线普通型强酸性阳离子交换树脂为柱材料预富集-火焰原子吸收法测定了标准参考物 (人发 GBW 09101 和桃叶 GBW 08501) 及水样中的微量铜、铅和镉, 对铜、铅和镉测定灵敏度分别提高 27.0 倍、37.5 倍和 27.5 倍; 回收率分别为 93.7%~109.9%、88.9%~101.4%、84.7%~103.0%; 分析速度为 30 次/h。CF $0.05 \mu\text{g/mL}$ Cu^{2+} , $0.2 \mu\text{g/mL}$ Pb^{2+} 、 $0.02 \mu\text{g/mL}$ Cd^{2+} 溶液, 其测定相对标准偏差 ($n=11$) 分别为 2.74%、1.05% 和 2.97%。

(1) 仪器与试剂 PE-3100 原子吸收光谱仪; 配有氘灯扣背景装置和铜、铅、镉空心阴极灯; 仪器工作条件: 铜、铅、镉的测定

波长分别为 324.7nm, 283.3nm, 228.8nm; 狭缝宽度为 0.7nm。

LZ-1010 型蠕动泵; LZ-1020 型自动/手动多功能阀; LP-2A 变速蠕动泵; 微型柱 (长 3mm, 内径 3.0mm)。蠕动泵泵管 (内径分别为 0.8mm、1.0mm、1.6mm) 及 Teflon 管 (内径 0.7mm)。

Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的工作溶液分别由 $1000\mu\text{g/mL}$ 的标液逐级稀释而成, 所用水均为去离子水。 HNO_3 、 HCl 、 NaOH 、 NH_4F 等所用试剂均为分析纯。

强酸性阳离子交换树脂: Dowex(H^+)50W $\times$ 8(200~400 目)。

微型交换柱的制备: 把 0.2g 左右的 Dowex (H^+) 树脂湿法均匀地装入微型柱内, 用玻璃棉封口, 依次加入去离子水, 4mol/L HCl , 去离子水进行清洗, 至流出液为中性即可。

(2) 流动注射在线离子交换的操作步骤 进样阶段: 持续时间为 90s, 试样中的金属离子经过装有强酸性阳离子交换树脂的微型柱发生离子交换而被富集; 洗脱阶段: 持续时间为 15s, 前 11s 的洗脱液被弃掉, 后 4s 的洗脱液被定量收集在收集管中, 体积约为 $80\mu\text{L}$, 载流水通过管路起到清洗作用; 测定阶段: 持续时间为 5s, 通过载流水, 将收集管中的洗脱液送入原子吸收光谱仪进行检测; 清洗阶段: 持续时间为 10s, 主要是用洗脱剂将柱子清洗干净, 准备下一个样品上柱。

(3) 标样测定 准确称取 0.5g 左右的人发 (GBW 09101) 和桃叶 (GBW 08501) 国家标样后, 分别放入瓷坩埚中, 在马弗炉中于 500°C 灼烧 2.5h, 取出后用少量 (4+1) 的 HNO_3 溶解白色灰分, 然后用 (1+4) 的 HNO_3 或 (1+4) 的 NaOH 溶液调至 pH2 左右, 再分别定容至 25mL 和 50mL, 最后进行测定。

2. 纵向塞曼恒温平台石墨炉原子吸收法测定土壤、底质中镉和砷^[23]

为准确测定土壤中低含量元素镉和砷, 采用了集恒温平台石墨炉 (STPF) 一体的纵向塞曼效应背景校正, 最大功率升温, 钽作基体改进剂和吸收峰面积积分的分析方法。方法测定结果, 镉和砷

的检测限 (3σ) 分别为 3.5×10^{-13} g 和 5.4×10^{-11} g; 相对标准差 ($n=6$) 分别为 $4.1\% \sim 5.2\%$ 和 $2.6\% \sim 4.5\%$; 回收率分别为 $86.5\% \sim 109\%$ 和 $91.2\% \sim 105\%$ 。

(1) 仪器与试剂 PE-4100ZL 纵向塞曼石墨炉原子吸收光谱仪; AS-70 自动进样器; 横向加热涂层平台石墨管; EDL2 型无极放电灯电源; GEM Desktop 操作系统; 镉空心阴极灯; 砷无极放电灯; 聚四氟乙烯溶样高压罐。

1000mg/L 镉和砷标准使用液: 以 $\varphi(\text{HNO}_3)=0.01$ 硝酸逐级稀释镉和砷标准储备液, 配制成镉 $1.0\mu\text{g/L}$ 和砷 $100\mu\text{g/L}$ 混合标准使用液。2g/L 钯溶液: 称取 0.1g 海绵钯于 50mL 容量瓶中, 加浓硝酸 (GR) 1.5mL, 加盖过夜室温溶解 (不可加热), 用二次去离子水稀释至刻度, 摇匀; 10g/L 镍溶液。

STPF 石墨炉升温程序 镉: 波长 228.8nm; 灯电流 8mA; 光谱带宽 0.7nm; 干燥温度 120°C , 斜坡/保持时间 5s/60s; 灰化温度 700°C , 斜坡/保持时间 10s/60s; 原子化温度 1400°C , 斜坡/保持时间 0/5s; 清除温度 2400°C , 斜坡/保持时间 1s/3s。

砷: 波长 193.7nm; 灯电流 380mA; 光谱带宽 0.7nm; 干燥温度 120°C , 斜坡/保持时间 5s/60s; 灰化温度 1000°C , 斜坡/保持时间 10s/60s; 原子化温度 2200°C , 斜坡/保持时间 0/5s; 清除温度 2400°C , 斜坡/保持时间 1s/3s。

(2) 试验方法 将用硝酸消解的土壤 (底质) 样品溶液倾入 2mL 塑料杯中, 置于自动进样器内, 自动进样器分别吸取二次去离子水 $5\mu\text{L}$, 基体改进剂钯溶液 $5\mu\text{L}$, 样品溶液 $25\mu\text{L}$, 然后一起加入石墨管中, 按 STPF 石墨炉升温程序进行干燥、灰化、原子化和清除, 完成镉和砷的测定。砷在土壤中含量较高, 若需稀释 5 倍以内样品溶液, 自动进样器会自动进行稀释, 若需高于 5 倍的稀释, 则须人工做相应的稀释后再置于 2mL 塑料杯中测定。

(3) 共存基体的干扰 试验表明, 加了钯基体改进剂, 下列物质: 1mg 的 Cu、Co、Ba、Sr、Sn、Se; 5mg 的 Mn、Zn; 10mg 的 K、 SiO_2 ; 15mg 的 Fe、Al、Ca、Mg、Na; 对镉 0.025ng 和砷

2. 5ng 的测定基本无干扰。

(4) 校正曲线 测定结果表明, 校正曲线最佳范围镉为 0~1.0 $\mu\text{g/L}$, 砷为 0~100 $\mu\text{g/L}$, 线性回归方程的相关系数均在 0.999 以上。

(5) 实际样品测定结果及回收率 称取经 200 目过筛的土壤(底质)样品 0.500g 于聚四氟乙烯高压罐中, 加入浓硝酸 5mL, 盖上盖子用密封器用力旋紧, 放在 160 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱消化 6h, 取出冷却室温, 小心用密封器开启, 过滤于 50mL 容量瓶中, 用水冲洗 3 次, 稀释至刻度, 摇匀, 测定。测定结果相对标准差镉为 4.1%~5.7%, 砷为 2.6%~4.5%, 回收率镉为 86.5%~109%, 砷为 91.2%~105%。

3. 用热解石墨管和锆+酒石酸改进剂测定环境样品中锡^[24]

混合改进剂(锆+酒石酸)能有效消除高氯酸、硝酸以及各种基体的干扰。使热解石墨管有可能用于石墨炉原子吸收法测定各种环境样品中的锡, 准确度和精度优于 8%。

(1) 仪器 日立公司 Z-8000 型恒磁场塞曼效应原子吸收分光光度计。采用 Sn 286.3nm, 灯电流 7.5mA, 狭缝 1.3nm。原子化温度由光电测温仪测量, 原子化时停气, 氩气外气路流量 3L/min。热解镀层石墨管(PGT)外径 8.08mm, 内径 5.9mm, 长 28mm(航天部北京材料工艺研究所提供)。PGT 用涂 Zr 处理, 涂层处理方法是: 取 10mg/mL ZrOCl_2 盐, 加三次 50 μL 即 150 μL 滴入待处理的 PGT 中, 每次进样后蒸干, 方能再进样。最后用灰化、原子化过程加热处理 1 次, 设置的温度程序为 120 $^{\circ}\text{C}$ 20s, 400 $^{\circ}\text{C}$ 40s, 2700 $^{\circ}\text{C}$ 6s 和清除 2700 $^{\circ}\text{C}$ 3s。进样 20 μL , 改进剂 10 μL 。

(2) 试剂 0.500mg/mL 锡标准溶液(中国环境监测总站样品), 其介质为 1% (φ) 的硝酸, 按总站说明书要求, 用 1% HNO_3 稀释配成下列标准溶液: 500ng/mL, 200ng/mL, 100ng/mL, 50.0ng/mL, 20.0ng/mL, 10.0ng/mL, 5.00ng/mL。(锆+酒石酸)改进剂配制方法如下: 10mg/mL ZrOCl_2 1mL 用蒸馏水稀释至 10mL, 加 100mg 酒石酸, 改进剂中含 ZrOCl_2 1mg/mL, 酒

酒酸 10mg/mL。使用酒石酸的目的是改进剂在酒石酸介质中较稳定可长期存放，其次可减少氯化锡挥发引起的干扰。其余试剂由优级纯或光谱纯试剂配制。

(3) 用 PGT 测定环境标准样品中的 Sn 测定沉积物 GSD2、GSD8、GSD11、GSD12，土壤 GSS6 和岩石 GSR1，样品的溶解采用相关文献的酸溶的方法。20 μ L 酸溶样品溶液使用 10 μ L mg/mL Zr+10mg/mL 酒石酸为改进剂，能有效克服基体效应，使用峰面积吸收法 (QA) 得到的数据和标准确定值比较吻合，偏离确定值小于 8%，相对标准偏差小于 7%。

4. 环境土样分析-冷原子吸收光谱法测定痕量汞^[25]

用硫酸-高锰酸钾溶解含汞的土壤样品，以氯化亚锡还原，用冷原子吸收技术测定痕量汞，具有灵敏度高，准确性好，结果稳定等优点。检出限为 0.91ng/g，相对标准偏差为 12%。回收率为 98%~112%。

(1) 仪器与试剂 PE-3030B 型原子吸收光谱仪，汞空心阴极灯波长 253.7nm；光谱通带 0.7nm；灯电流 6mA；测量方式为峰面积积分 50s；延迟 20s，AA 方式；采用 SnCl₂ 还原程序；石英池原子化温度 200℃；MHS-20 型汞/氢化物发生装置（仪器附件）。

还原剂：10% SnCl₂ 溶液（含 20% HCl）现用现配。

汞标准储备液：准确称取 0.1354g 氯化汞（HgCl₂）于烧杯中，并以 100mL 5% HNO₃-0.05% K₂Cr₂O₇ 溶液溶解后，转入 1000mL 容量瓶中，并以此溶液稀释至刻度，含汞量为 100mg/L。

标准系列配制：将 100mg/L 的汞标准储备液稀释成 5mg/L 的汞标准工作液，然后用 5% HNO₃-0.05% K₂Cr₂O₇ 溶液为介质配制成 0.10mg/L、0.25mg/L、0.50mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L 标准系列。

8%硫酸溶液：将 16mL 浓硫酸于搅拌下慢慢倒入 200mL 水中，加入 2.0g KMnO₄，放置 5min 后，以 20% 盐酸羟胺溶液调至呈无色备用。

(2) 测定条件 载气通气时间 50s; 还原时间 20s; 除残通气时间 50s; 酸度在 6%~12% 的硫酸浓度范围内均可应用, 选择 8% H_2SO_4 。

干扰试验表明, 当测定 $1.00\mu\text{g/L}$ 的汞时, 高于汞量十万倍的 As、Sb、Bi、Te、Se, 不论单独或同时存在, 均不影响汞的吸光度。

(3) 标准曲线绘制 在预先放有 8% H_2SO_4 溶液 20mL 的反应瓶中, 用微量进样器, 分别依次加入 $20\mu\text{L}$ 汞浓度为 0.10mg/L、0.25mg/L、0.50mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L 汞标准系列溶液, 按选定条件测定汞的吸光度, 绘制工作曲线。

(4) 样品测定 准确称取 1.000g 试样于 125mL 锥形瓶中, 加 70mL 蒸馏水, 摇匀, 加 1.0g KMnO_4 及 8mL 浓硫酸 (如有有机物含量高, 应先加入 5mL 浓硝酸, 于水浴上预消解 1h), 摇匀。瓶中插入一小漏斗, 置水浴上加热溶解 1h (温度 $70\sim 80^\circ\text{C}$), 溶解过程中, 每隔 10min 充分摇动一次。如高锰酸钾紫色退去, 可补加 10mL 5% KMnO_4 溶液至有紫色。溶好后, 取下冷却, 滴加 20% 盐酸羟胺溶液, 边滴边摇, 至 KMnO_4 颜色退尽, 以水定容至 100mL, 取上层清液 20mL 置于反应瓶中, 接上反应瓶, 按确定条件测定。

5. 石墨炉原子吸收法中利用钙的增感作用直接测定环境试样中的痕量铍^[26]

用石墨炉原子吸收法, 不用平台, 只用硝酸钙作基体改进剂直接测定地下水和水系沉积物样品中的痕量铍, 检出限为 0.55pg (3σ), 回收率为 98%~105%。

(1) 仪器及测定条件 PE-2380 型原子吸收光谱仪, HGA-400 型石墨炉, 056 型记录仪, AS-40 型自动进样器, PE 铍空心阴极灯。国产普通和热解涂层石墨管, 氘灯扣背景。波长 234.9nm, 光谱通带 0.2nm, 灯电流 30mA, 进样体积 $20\mu\text{L}$ 。石墨炉程序: 干燥温度 120°C , 斜坡/保持 2/30s, Ar 气流速 300mL/min; 灰化温度 1600°C , 斜坡/保持 5/15s, Ar 气流速 300mL/min; 原子化温

度 2600℃, 斜坡/保持 1/3s, Ar 气流速 0; 清除温度 2650℃, 斜坡/保持 1/3s, Ar 气流速 300mL/min。

(2) 试样处理 水样: 以 1% 硝酸酸化。

水系沉积物: 称取 0.2g 样品于内装聚四氟乙烯坩埚的高压釜中, 加 1mL HF 和 5mL HNO₃, 加盖, 于 180℃ 烘箱中加热 5h, 冷后取出聚四氟乙烯坩埚, 加热以 HNO₃ 赶 HF, 然后用水转移至 50mL 容量瓶定容, 待测。

(3) 试验结果 结果表明, 钙对铍产生明显的增感作用, 而且增感值随钙量的增加而增加, 当钙量为 1.0mg/mL 时, 吸光度趋于恒定, 在 1000℃ 和 1400℃ 灰化时, 钙使 5ng/mL Be 的吸光度分别增加 3.6 倍或 6.7 倍。由于加入钙后使灰化温度提高, 抗干扰能力明显增强, Na⁺、Mg²⁺、Al³⁺、Fe³⁺、Cr³⁺、K⁺、Ni²⁺ 均不干扰测定。

6. 萃取石墨炉原子吸收法测定土壤中的微量 In 和 Tl^[27]

In、Tl 与 Br⁻ 或 I⁻ 络合物在 HCl 介质中用乙酸丁酯萃取, 可进行土壤中微量 In、Tl 的测定。

(1) 仪器和测定条件 日立塞曼 180-80 原子吸收分光光度计, In、Tl 空心阴极灯。

① In 测定波长 325.6nm; 通带 0.4nm; 灯电流 12.5mA; 干燥 80~100/5℃/s、100~120/5℃/s; 灰化 650~650/25℃/s; 原子化 2600~2600/5℃/s; 清除 2700~2700/3℃/s; Ar 气流量 200mL/min; 进样 10μL。

② Tl 测定波长 276.8nm; 通带 0.4nm; 灯电流 10mA; 干燥 80~100/5℃/s、100~120/5℃/s; 灰化 500~500/5℃/s; 原子化 2500~2500/5℃/s; 清除 2600~2600/3℃/s; Ar 气流量 200mL/min; 进样 10μL。

(2) 试剂 铟标准溶液: 称取 0.1000g 铟丝 (SP), 溶解于 8mL 1HNO₃ 中, 用去离子水定容 100mL, 此液浓度为 1mg/mL In。

铊标准溶液: 称取氯化铊 (SP) 0.1174g 溶于 8mL 1HNO₃

中, 用去离子水定容 100mL, 浓度为 1mg/mL Tl。

铟、铊混合标准操作液: 分取上述 In、Tl 标准储备液各 0.1mL 于 100mL 容量瓶中, 加入 (1+1) HNO_3 2mL, 加水定容, In、Tl 浓度分别为 $1\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液。

KBr、NaI(AR)饱和水溶液。

HCl、 HNO_3 、 HClO_4 、HF、 H_2SO_4 均为 GR、 H_3PO_4 为 AR, 有机试剂均为 AR。

(3) 样品处理 称取 100 目风干样 0.3000~0.4000g 于聚四氟乙烯坩埚中, 用几滴水润湿后加入 10mL HCl, 在电热板上低温加热, 蒸发至约 5mL 时加入 15mL HNO_3 , 继续加热分解至近黏稠状, 加入 10mL HF, 继续加热飞硅, 最后加入 10mL HClO_4 加热蒸发至白烟冒尽, 土样分解物呈白色近干状, 用水冲洗杯壁并溶解残渣, 转移到 25mL 具塞比色管中、体积不能超过 15mL。

(4) 萃取操作及测定 在上述土样分解液中加入浓 HCl 17mL、饱和 KBr 1mL、 H_3PO_4 1mL, 定容至 25mL, 摇匀静置 10min, 加入 2.0mL 乙酸丁酯萃取, 静置分层后测定上层有机相中的 In、Tl, 同样用上述萃取方法做出 In、Tl 的工作曲线, 并做全过程空白及质控样。

运用上述方法对几种 GSS 和 GSD 土壤标样进行了测定, 结果较满意。对 8 省的土壤样品进行平行双样测定, In 的相对偏差为 1.0%~10.5%。Tl 的相对偏差为 0.2%~6.4%。

7. 微波消解-AAS 联用测定海洋沉积物中的重金属元素^[28]

微波消解-AAS 联用测定海洋沉积物中重金属元素, 方法效率高、回收率好。测定 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Ni 六个元素相对标准偏差在 1.1%~1.6%之间, 平均回收率为 92.3%~103%。

(1) 主要试剂 铜、铅、锌、镉、铬、镍的标准储备液分别用光谱纯基准物质按常规配制, 使用液按需要逐级稀释; HNO_3 、 HClO_4 为优级纯试剂; 实验用水为去离子水。

(2) 样品预处理 选用 MK-1 型微波密闭溶样系统消解沉积物试样。样品经风干、研磨后过 100 目筛, 然后在 100℃ 烘干 2h 取

出，在干燥器中冷却后，称取 0.5000g 样品，加入 4mL HNO₃-HClO₄ 混合酸，在 0.5MPa 压力下加热 2min，在 1.0MPa 压力下加热 3min。驱尽残余的 HClO₄，冷却后，用去离子水定容到 25mL。Cu、Pb、Zn、Cr、Ni 用火焰法测定，Cd 用石墨炉法测定。

(3) 仪器设备 MK-1 型压力自控微波溶样系统（上海新科微波技术应用研究所）；WFX-1E₂ 原子吸收分光光度计（北京第二光学仪器厂）。

(4) 测定方法及条件 见表 4-3。

表 4-3 各元素测定方法及条件

方 法		火焰法					石墨炉法
元素		Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd
波长/nm		324.8	283.3	213.9	357.9	232.0	228.8
灯电流/mA		1	1.5	2	1.5	5	2
狭缝/nm		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
空气/乙炔/(L/min)		5/1	5/1	5/1	5/2.5	5/1	
干燥电流/A							40(20s)
灰化电流/A							60(15s)
原子化电流/A							320(5s)
氩气流量	外气/(L/min)						1
	主气/(mL/min)						600

应用该法，已为深圳某电厂排污海区环境研究进行了沉积物重金属的分析工作，同时分析了国家海洋局第二海洋研究所《近海海洋沉积物标准物质》(GBW 07314)，得到了满意的结果。

8. 氢化物发生-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定环境样品中痕量铅^[29]

选用以重铬酸钾-铁氰化钾为氧化剂的铅氢化物发生氧化还原体系，采用连续氢化物发生器，对电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定痕量铅的条件进行了研究。选定条件下，以 0.2% 硫氰酸钾-0.4% 草酸为干扰抑制剂，测得铅的检出限为 0.09μg/L，相对标准偏差(对 0.1 mg/L Pb，n=11)为 0.49%。

对环境标准物质进行分析, 结果令人满意。

(1) 主要仪器与试剂 澳大利亚 Labtam 710 型 ICP 单道扫描光谱仪; GMK-H 氢化物发生器; 法国 Gilson 四通道蠕动泵。经试验选定仪器最佳工作条件为: 功率 1.2kW; 波长 220.353nm; 观察高度 11mm; 样品流速 2.50mL/min; 载气压力 360kPa; 氧化剂流速 0.67mL/min; 冷却气流速 14L/min; NaBH₄ 流速 1.25mL/min。

1g/L 铅储备液, 由光谱纯铅配制; 4% (ρ) 硼氢化钠 (NaBH₄) 溶液 (含 0.1mol/L NaOH), 当天配制; 0.15% (ρ) 重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇)-0.7% (ρ) 铁氰化钾溶液, 当天配制; 10% (ρ) 硫氰酸钾溶液; 10% (ρ) 草酸溶液。酸、碱为优级纯, 其他试剂为分析纯, 水为 milli-Q 超纯水。

(2) 实验方法 一定酸度的样品溶液和氧化剂溶液分别由蠕动泵的两个通道泵入“Y”型反应管中, 将 Pb(II) 氧化为 Pb(IV), 再进入氢化物发生器中。同时硼氢化钠溶液由蠕动泵的另一通道进入氢化物发生器中, 反应生成的铅烷由氩气载入等离子体中。在铅 220.353nm 波长下, 测定信号强度和信噪比 (S/B), 根据信背比的大小选择最佳测定条件, 并对样品进行分析。

(3) 样品处理 样品按常规方法消化后, 取下冷却, 用少量水冲洗器壁, 加入 6mol/L 盐酸 1.2mL 及适量水, 加热至沸取下。冷却后移入 50mL 容量瓶中, 加入 2mL 10% 草酸及 1mL 10% 硫氰酸钾溶液, 用水稀释至刻度摇匀。同时做空白试验。土壤样品若铁含量较高可稀释后测定。

三、大气与废气

1. 原子吸收光谱法测定空气污染源中镉和镍^[30]

用王水消解、火焰原子吸收光度法测定空气污染固定源中镉和镍; 石墨炉原子吸收光度法测定散源中镉、镍。检测限分别为 $9.0 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3$ (标况), 0.018 mg/m^3 (采样体积 1000L, 标况); $9.5 \times 10^{-7} \text{ mg/m}^3$ (标况), $1.5 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3$ (采样体积 10m³ 标况)。

(1) 仪器及工作条件 PE-5100 原子吸收分光光度计；镉、镍空心阴极灯；PE 热解涂层石墨管（平台）；微量进样器；总悬浮颗粒物采样器；大流量或中流量采样器；烟尘采样装置；超细玻璃纤维滤筒；过氯乙烯滤膜。测定条件见表 4-4 和表 4-5。

表 4-4 火焰法测定条件

元 素	Cd	Ni	元 素	Cd	Ni
波长/nm	228.8	232.0	C ₂ H ₂ /(L/min)	2.0	2.0
灯电流/mA	4	25	空气/(L/min)	10.0	9.0
光谱带宽/nm	0.7H	0.2H	背景校正	D ₂ 灯	D ₂ 灯

表 4-5 石墨炉法测定条件

波长/nm	光谱带宽/nm	灯电流/mA
Cd 228.8	0.7L	4
Ni 232.0	0.07L	25

升温程序分别如下。Cd：干燥 120℃，5/30；灰化 300℃，1/30；原子化 850℃，0/5；除残 2500℃，1/5；冷却 20℃，1/10。Ni：干燥 120℃，1/40；灰化 1400℃，1/30；原子化 2500℃，0/5；除残 2650℃，1/5；冷却 20℃，1/10。保护气体 Ar 300mL/min，原子化时停气。塞曼效应扣背景，进样量 20μL。

(2) 试剂 硝酸、盐酸均为优级纯；镉标准使用液：用 1.00g/L 镉标准储备液逐级稀释成 10.0mg/L 及 0.10mg/L 标准使用液；镍标准使用液：用 1.00g/L 镍标准储备液逐级稀释成 100.0mg/L 及 1.0mg/L 标准使用液。

(3) 样品采集、处理和测定

固定源：用超细玻璃纤维滤筒，进行等速采样 10～30min，记录采样条件。采样时，可根据具体情况，适当调整采样时间。

散源：采用过氯乙烯滤膜，用大流量采样器时，以 1.1～1.7m³/min 的流量；用中流量采样器，以 50～150L/min 的流量；采样 20～40m³。

将样品超细玻璃纤维滤筒剪成 5mm×10mm 左右的碎片，放

入锥形瓶中,用少量水浸湿,加入王水 40mL,摇匀,插入一小漏斗,在电热板上煮沸至溶液近干,冷却后,加少量水,过滤,用水洗涤数次,在电热板上加热浓缩滤液至 5mL 左右,于 50mL 容量瓶中定容,按表 4-4 火焰法测定条件测定。

取样品过氯乙烯滤膜的一半剪碎,放入锥形瓶中,加硝酸 5mL 浸泡过夜。加盐酸 15mL,同滤筒法消解,按表 4-5 石墨炉法测定条件测定。

(4) 校准曲线 火焰法: Cd 在 $0 \sim 1.00\text{mg/L}$ 、Ni 在 $0 \sim 10.00\text{mg/L}$ 浓度范围内呈良好线性关系。石墨炉法: Cd 在 $0 \sim 8.00\mu\text{g/L}$ 、Ni 在 $0 \sim 120.0\mu\text{g/L}$ 浓度范围内呈良好线性关系。相关系数均大于 0.999。

(5) 干扰试验 火焰法测镉、镍时,基本上没有干扰。石墨炉法测镍,盐酸、硝酸介质 $\leq 5\%$ 均无干扰,一般金属元素的干扰也不明显;镉易受背景分子吸收信号的影响。

玻璃纤维滤筒及过氯乙烯滤膜中均含有金属杂质,不同牌号、同一厂家不同批号的滤筒和滤膜,其金属含量也不相同,因此需做全程序空白。

2. 两次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定大气中的痕量气态总汞^[31]

用两次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定大气中的微量气态总汞,方法最低检出限为 0.05ng ; $100\mu\text{L}$ 饱和汞蒸气连续测定其相对标准偏差 $<1.41\%$;在 $0 \sim 2.0\text{ng}$ 汞量范围内标准工作曲线线性关系良好。

(1) 主要仪器和试剂 北京地质仪器厂生产的 XG-5 型微机测汞仪; CD-1 型大气采样器; 金丝捕汞管; 饱和汞蒸气; 自制加热炉(镍铬合金丝试圈和变压器); 装有石英棉的石英玻璃管(内径 4mm, 外径 6mm, 长 20cm)

(2) 采样方式 大气气态采样是将装有石英棉的石英玻璃管和两支串联的捕汞管串连接至大气采样器上。大气气样首先经过装有石英棉的玻璃管以捕集大气中的颗粒物,串联两支捕汞管的目的是

为了保证汞被完全捕集。采样气流量为 1L/min, 采样时间长短视大气汞含量高低而定。

(3) 检测方式 两次金汞齐法的原理是: 首先将环境样品中的汞转化成单质, 并捕集到采样用的捕汞管中; 然后在高温下加热捕汞管, 将释放出的汞蒸气捕集到专供分析用的捕汞管中; 最后, 高温加热这支专供分析用捕汞管, 将汞蒸气抽入测汞仪中进行检测; 研究表明, 金汞齐在 400℃ 以上温度条件下就会发生分解。该方法选用 800℃ 条件下热解 30s。

(4) 标准曲线的绘制 用微量注射器分别抽取 10 μ L、20 μ L、40 μ L、60 μ L、80 μ L、100 μ L 饱和汞蒸气, 使其分别收集于采样用的捕汞管中, 用两次金汞齐法进行测定, 每个标准样品重复测定 3 次, 取吸光度峰值的平均值, 根据室外内温度查出饱和汞蒸气的浓度 (如在 25℃ 条件下, 饱和汞蒸气的浓度为 19.90ng/mL), 用标准样品汞的绝对量对吸光度峰值作图绘制标准工作曲线。

(5) 样品测定 用该法对大气中气态总汞进行测定, 在已知浓度的样品中加入一定量的饱和汞蒸气, 测得平均回收率为 99.9%。

3. 石墨探针直接收集、石墨探针炉原子吸收法测定大气颗粒物中痕量银^[32]

采用一定气孔性的石墨探针直接收集大气颗粒物 (APM), 然后用石墨探针炉原子吸收法直接测定收集在探针上的 APM 中痕量银。实验表明, 峰面积吸光度与银的浓度在 0~120ng/mL 范围内呈线性关系, 银的特征量为 6.75pg。检测限 (3 σ) 为 11.74pg, RSD ($n=11$) 为 3.92%。分析标准物质 NBS1648 (城市颗粒物), 其回收率和 RSD ($n=5$) 分别为 90.2%~105.0% 和 6.0%, 说明该法准确、灵敏、快速、简便。

(1) 仪器与试剂 WFX-1F₂ 型原子吸收分光光度计, WF-1A 型原子吸收微机石墨炉电源 (北京第二光学仪器厂), 银空心阴极灯 (上海电光器材厂)。

石墨探针: 由高纯石墨块 (气孔性 18%, 20%, 24%, 上海碳素厂) 加工制成。

自制探针炉系统：在热解石墨管上开一个长 10mm，高 1.8mm 的狭槽，以使探针插入。

标准物质（NBS1648，城市颗粒物）的分解方法见相关文献。银的标准储备液为 1mg/mL（1% HNO₃ 介质）。所用试剂均为优级纯，水为二次蒸馏水。

（2）原子吸收测量条件 波长 328.1nm；宽脉冲电流 1.4mA；氙灯电流 23mA；狭缝 2.0nm。保护气体（Ar 气）流量：主气路 700mL/min；外气路 600mL/min；原子化步停主气。氙灯扣背景、峰面积吸光度读数。石墨探针炉升温程序：干燥 120A，5s；灰化 120A，2s；原子化 410A（相当于 2500℃），6s，斜坡 1s，原子化 4s。探针用气动装置弹入石墨炉中（插入石墨炉的探针应略低于中心光轴，以免挡光）。

（3）实验方法 将石墨探针固定在气动装置的探针夹上，准确移取 5μL 试验溶液于空烧除残后的探针前部，在红外灯下蒸干，按石墨炉升温程序，当原子化步开始 4s 后，通过气动装置将探针前部快速插入石墨炉，在等温下原子化。

将空烧除残后的探针放入过滤器收集 APM，将收集了 APM 的探针后部固定在探针夹上，以下步骤同前，按下式计算银含量（ng/m³）

$$c_X = \frac{[(c_2 - c_1)(A_X - A_1)/(A_2 - A_1) + c_1]V}{Ft}$$

式中， F 为过滤流量，L/h； t 为采集时间，h； c_1 ， c_2 分别为一号标液和二号标液中银的浓度，ng/mL； A_X 、 A_1 、 A_2 分别为样品、一号标液、二号标液中银的吸光度； V 为移至探针前部的标液体积，μL。

（4）共存离子的干扰 对 20.00ng/mL 的银标准溶液进行了 8 种常见共存离子的干扰试验，当测定误差小于 ±5% 时，各离子的允许共存量分别为：K⁺、Na⁺ 50 倍；Ca²⁺、Mg²⁺ 25 倍；Fe³⁺、Cu²⁺ 2.5 倍；Zn²⁺、Mn²⁺ 2 倍。

(5) 样品分析 采用探针和过氯乙烯滤膜 ($\varphi=90\text{mm}$) 在不同日期于空中约 20m 的高度采集 APM 中银, 采用探针法每次采集 1h, 过滤流量为 270L/h。采用滤膜法采集 APM, 每次采集 2h, 过滤流量为 135L/min, 收集的 APM 以稀硝酸浸出法溶样、制成待测液再用 GFAAS 测定银, 每次均扣出空白值。实验结果表明, 不同日期探针收集而测得的 APM 中银含在 $0.132\sim 0.406\text{ng/m}^3$ 范围内变化, 而在同一日期同时采集并用探针法和滤膜法分别测得的银含量接近, 其相对偏差为 $1.1\%\sim 9.8\%$, 证明探针法测定 APM 中银是准确的。

参 考 文 献

- [1] 美国环境保护局编. 中国环境监测总站, 中国科学院生态环境研究中心, 北京市环境监测中心译. 固体废物试验分析评价手册. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [2] 国家环境保护局, 水和废水监测分析方法编委. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1989
- [3] 冯秀文. 理化检验 (化学分册). 1987, 23 (6): 350
- [4] 苏星光, 张寒琦, 梁枫等. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中镉铜铅的在线富集预处理. 分析测试学报, 1999, 18 (4): 32~35
- [5] 房晓辉, 孙向彤. 测定高纯水中痕量杂质 Mn, Cd 和 Cr 的原子吸收光谱分析技术. 光谱实验室, 1995, 12 (1): 21~24
- [6] 魏金城, 刘振华. 萃取富集-火焰原子吸收法测定环境水中痕量砷. 干旱环境监测, 1998, 12 (4): 201~203
- [7] 孙昕. 塞曼效应石墨炉原子吸收法测定河水中微量铍. 光谱学与光谱分析, 1999, 19 (11): 607~609
- [8] 杨锦发, 苏瑞芳. 石墨炉原子吸收法测定天然水中痕量硒. 理化检验 (化学分册), 1990, 26 (1): 36~37, 40
- [9] 王梅林, 黄淦泉, 钱沙华等. 交联壳聚糖富集分离冷原子吸收分光光度法测定环境水样中痕量无机汞. 分析化学, 1997, 25 (8): 893~897
- [10] 刘彬, 白燕. 分析化学, 1986, 14 (10): 766~769
- [11] 魏金城, 贾生元. 石墨炉原子吸收光谱法测定地面水中铝. 干旱环境监

- 测, 1998, 12 (2): 68~69, 72
- [12] 魏金城, 贾生元. 石墨炉原子吸收法测定废水中铊. 环境监测管理与技术, 1999, 11 (3): 38, 44
- [13] 杨琳荣, 金利通, 徐通敏等. 钨丝笼电极电解预富集: 石墨炉原子吸收法测定水中痕量银的研究. 理化检验 (化学分册), 1989, 25 (1): 18~19
- [14] 李琳, 冯易君, 黄淦泉. 氢氧化铝共沉淀浮选石墨炉原子吸收测水中铬(Ⅲ)与铬(Ⅵ). 光谱学与光谱分析, 1998, 18 (3): 354~358
- [15] 黄贻志, 郑庆华, 梁自强. 离子交换-原子吸收光谱法测定海水中痕量铜、铅、锌、镉、铁、锰. 热带海洋, 1992, 11 (1): 30~36
- [16] 陈树榆, 孙梅. 流动注射在线离子交换微柱富集-火焰原子吸收法测定环境样品中的铜、铅和镉. 环境化学, 2000, 19 (4): 362~368
- [17] 周俊明, 刘先国, 程向红等. ICP-AES法测定环境水监控样中 Ga、In、Ti、I. 光谱实验室, 1998, 15 (4), 91~93
- [18] 杨元, 谯斌宗, 高玲等. 连续氢化物发生端视 ICP-AES法测定水中痕量硒和汞. 理化检验-化学分册, 2000, 36 (9): 404~405
- [19] 李韬, 邓南圣. ICP/MS法测定酸雨中的 Pb. 环境科学与技术, 2001, 24 (5): 32~33
- [20] 李德成, 王东红, 彭安. 京西北郊降尘和降雨中稀土元素的浓度分布和来源的初步分析. 环境科学学报, 2001, 21 (5): 640~642
- [21] 黄志勇, 陈发荣, 沈金灿等. 用同位素稀释电感耦合等离子体质谱法测定海水中的痕量铅. 质谱学报, 2003, 24 (2): 337~342
- [22] 冯素玲, 王瑞勇, 樊静. 催化荧光法测定痕量铬(Ⅵ). 化学分析, 2000, 28 (1): 61~63
- [23] 吴华, 吴福全, 李绍南. 纵向塞曼恒温平台石墨炉原子吸收法测定土壤、底质中镉和砷. 环境监测管理与技术, 1999, 11 (4): 2022
- [24] 马怡载, 王晓慧. 用热解石墨管和锆+酒石酸改进剂测定环境样品中锡. 环境化学, 1998, 17 (4): 393~398
- [25] 阎喜海. 冷原子吸收光光度法测定环境土样中的痕量汞. 地质实验室, 1993, 9 (6): 347~348
- [26] 姚金玉, 蒋永清. 石墨炉原子吸收光谱中利用钙的增感作用直接测定环境试样中的痕量铍. 分析化学, 1989, 17 (5): 399~403
- [27] 齐文启, 曹杰山, 钱利斌等. 萃取石墨炉原子吸收法土壤中的微量 In

和 Tl. 中国环境监测, 1990, 6 (1): 75~79

- [28] 郑庆华, 张观希. 微波消解-AAS 联用测定海洋沉积物中重金属元素. 仪器仪表与分析监测, 1999, (3): 45~47
- [29] 刘文龙, 宋晓森, 刘臣辉等. 氢化物发生-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定环境样品中痕量铅. 分析化学, 1997, 25 (3): 345~348
- [30] 陈素兰, 郁建桥. 原子吸收光谱法测定空气污染源中镉和镍. 环境监测管理与技术, 1998, 10 (2): 33~34, 39
- [31] 冯新斌, 洪业汤, 朱卫国. 两次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定大气中的痕量气态总汞. 中国环境监测, 1997, 13 (3): 9~11
- [32] 葛伊莉, 周立群, 张必成等. 石墨探针直接收集, 石墨探针炉原子吸收法测定 APM 中痕量银. 环境化学, 1998, 17 (2): 191~194

第五章 元素的化学形态分析

第一节 概 述

一、化学形态的定义

有关化学形态的定义，目前还无统一的说法。从一般的定义来看，它是指元素在环境中实际存在的离子或分子的形式，包括元素原子所处的价态、化合态、结合态和结构态四个方面。从化学的观点出发进行考虑，由于元素所处的形态不同，它有可能表现出不同的物理、化学性能，对环境而言则表现出不同的生物毒性以及环境行为。如三价铬是人体必需的微量元素，是正常糖脂代谢所不可缺少的，缺铬会引起动脉硬化等多种疾病，而六价铬由于其氧化性和对皮肤的高渗透性，毒性很大，被确认有致癌作用。

元素的化学形态分析，是指测定样品中某一元素的单个物化形式，所有的这些单个物化形式的浓度之和就是元素的总浓度，根据IUPAC的定义，元素的形态分析是指确定被分析物质的原子和分子组成形式的过程，也就是指分析被分析元素的各种存在形式：即游离态、共价结合态、络合配位态、超分子结合态等的定性和定量分析。由于元素的化学形态种类繁多，体现出不同的性能，因此形态分析已成为当今化学分析、环境科学、生物化学以及生命科学等领域中较为活跃的前沿性课题。

二、形态分析的意义以及重要性

1. 在污染物迁移转化规律研究中的意义和重要性

污染物在环境中的迁移、转化规律以及最终的归宿是环境科学的重要研究内容之一。事实已经表明，污染物在环境中的迁移转化规律，并不完全取决于污染物的总浓度，而是取决于化学形态本

性。例如在森林土壤中, Pb^{2+} 很少由于降雨作用被淋洗溶解而迁移, 而 Pb(IV) 则容易流失, 很显然, 仅以铅的总量来评价森林土壤中铅的迁移行为是不科学的。因此只有借助于形态分析才有可能阐明化学污染物进入环境的方式、迁移、转化过程的本质, 阐明污染物在水、气和土壤循环中的地球化学行为, 为区域环境污染的综合防治提供科学依据。

2. 在环境毒理学、医学以及生命科学研究中的意义及重要性

人们已经认识到无机元素, 特别是重金属元素的环境效应和微量元素生物活性, 不仅与其总量有关, 更大程度上由其所处的化学形态决定, 同种元素不同的化学形态所表现出来的环境效应和可利用性是不同的。

(1) 不同化学形态重金属的毒理特性

① 重金属以自然态转变为非自然态时毒性增加。如对铝的形态分析研究表明, 在天然水正常的酸度下, 铝以聚合的氢氧化铝胶体形态存在, 对鱼类是无毒的, 但若天然水被酸雨酸化后, 铝则可能转化为可溶性的 Al(OH)_2^+ , 可与鱼鳃的黏液发生反应, 阻碍必需的元素氧、钠、钾通过生物膜的正常转移, 造成鱼类的大量死亡, 因而对鱼类生物显示出毒性。

② 离子态的毒性常大于络合态以及其他稳定态, 同样以铝元素为例说明。研究已经表明, 铝离子能穿过血脑屏障进入人脑组织引起痴呆等病症, 而络合态的 AlF_4^- 以及稳定态的 Al_2O_3 则没有这种危险。

③ 金属有机态的毒性大于金属无机态。由于有机金属化合物一般是脂溶性的, 容易进入人体参与人体循环, 其毒性更大, 如无机锡是无毒的, 而三丁基锡则是剧毒的, 它对水生生物的毒性水平为 $2\sim 10\text{ng/L}$ 。

④ 金属元素的价态不同, 毒性也不相同。如六价铬的毒性为三价铬的 100 倍左右。

⑤ 金属羰基化合物往往是剧毒的。如五合羰基铁和四合羰基镍均为极毒的化合物。

(2) 不同的化学形态对生物的可利用性不同 如很稳定的金属及其络合物, 它们不与生物体起反应, 因而表现出无毒特征。但当这些金属元素为生物体所必需的微量元素时, 这些稳定的金属及其络合物就不能被生物体吸收和利用, 造成生物体对这些金属元素的短缺而造成疾病。而那些不稳定态的金属化合物, 由于活性较高, 则容易参与生物体循环, 与生物体起反应, 因而可被生物体有效利用。因而只有借助于形态分析手段, 才能确定处于不同化学形态的这些金属的可利用性。

三、形态分析的特点

总体来讲, 化学形态分析与普通的化学分析有许多共同之处, 针对环境分析而言, 它又与普通的化学分析有一些差异, 主要体现在以下几方面。

(1) 需要灵敏度高、检出限低的分析方法 由于环境样品中待分析的金属元素的含量低, 一般在微克/升甚至纳克/升水平, 因此要区分出它们的不同化学形态, 需要灵敏度高、检出限低的分析方法。

(2) 要求选择性高的分析方法 形态分析的理想要求是所采用的分析方法仅能对某一形态得到相应的响应信号, 其他形态不能干扰分析测定, 而现有的分析方法还很少能直接鉴定元素的形态, 往往需要对样品进行预处理 (包括预分离、富集、衍生等), 因此要求这些预处理过程也必须具有特效性, 并且要防止形态的重新分配。

(3) 对环境样品的处理和分析要求高 由于元素在环境中以多种化学形态存在, 各化学形态之间往往处于动态平衡中, 因此为避免样品中原有形态平衡的破坏和改变, 最理想的方法是实现原位实时检测。由于现有仪器很难做到现场分析, 测定过程只能在实验室中完成, 因此样品的采集、运输以及保存就形成了形态分析的重要环节, 要求在这些过程中尽可能保持样品的原始状态。

四、金属元素的化学形态分析方法

元素的形态方法主要包括计算方法和实验方法。计算方法要求

被研究体系处于封闭体系中，介质处于热力学平衡状态，并且已知所有组分的总浓度以及所分析元素和各分析组分之间的所有化学反应以及所有化学反应的平衡常数。这样利用化学平衡的计算方法就可求出各分析元素的形态。

由于现有的平衡常数不能完全获得，并且被研究体系不完全处于封闭体系中，因此用计算方法进行元素的化学形态分析具有较大的局限性，计算结果也只能说是理想化数据，因此更多的进行形态分析的方法为实验方法。

顾名思义，实验方法就是利用已有的分析检测方法直接测定化学形态，根据被分析样品的不同，可采用不同的分离、预处理、分析检测等手段。由于样品的采集、分析检测都来自于实际，分析检测更直接，因而分析结果更加可靠，因此下文仅对实验方法进行介绍。

1. 电化学分析方法

电化学分析方法是痕量元素形态研究的强有力手段，已用于银、铬、镉、铜等金属元素的形态分析。

稳定态和不稳定态金属形态的区分是形态研究的重要内容之一。不稳定态金属包括自由金属离子、不稳定的络合物、与胶体结合的不稳定金属，这些常被认为是金属的主要毒性形态，在电化学中被称为电极有效态，即它们可在电极上还原沉积，相反则被称为惰性态。利用这一不同的电极行为特性，采用电化学方法可以区分稳定态和不稳定态金属形态。

阳极溶出伏安法（ASV）是形态分析中用得较多的电化学分析方法，可直接测出样品中金属元素的不稳定态，然后将样品进行化学处理后再测元素的总量，利用差减法可计算样品中金属元素的稳定态含量。ASV 可将大体积试样富集到微小体积的电极中（或微电极表面）使电极中被测物浓度大大提高，此外由于电解富集时间长（110min）而溶出时间短（以 50200mV/s 的电压扫描速度进行），使溶出电流大大增加，分析的灵敏度高，检测极限可达 10^{-12}mol/L 。

元素的氧化还原态（价态）的区分对于形态研究十分重要，这是因为元素的价态会影响其毒性、吸附以及迁移行为。表 5-1 为天然水中某些物质的毒性和电化学活性的关系。

表 5-1 天然水中某些物质的毒性和电化学活性^[1]

物 质	毒性	电化学活性	物 质	毒性	电化学活性
Cr(Ⅲ)	低	低	CuCO ₃	高	高
Cr(Ⅵ)	高	高	Cu ²⁺ -灰黄霉素	低	低
Cu ²⁺	高	高	Cu ²⁺ -腐殖酸-Fe ₂ O ₃	中等	中等
CuCl ₂	高	高	Cu ²⁺ -2,9-二甲基-1,10-菲咯啉	高	低

由表 5-1 可见，元素的价态不同，毒性也不同，电化学活性也不相同。因此，利用它们电化学活性的差异，用极谱法或者阳极溶出伏安法测量时，通过控制电极电位，可分析元素的氧化还原态。

此外，通过极谱波半波电位和 ASV 峰电位的移动，可以研究络合物的稳定性。例如海水中铜的 ASV 峰电位比硝酸盐或醋酸盐介质中负移约 200mV，反映了 Cu(Ⅰ)-Cl 络合物比 Cu(Ⅱ)-Cl 络合物的稳定性要高，因为在高浓度的氯化物介质中，铜被电极夺得一个电子生成 Cu(Ⅰ)-Cl 络合物，而在硝酸盐溶液中，铜可被夺去两个电子。

在用于形态分析的电化学方法中，离子选择电极电位法是惟一能测定单个离子形态的方法，而其他电化学方法只能用于区别形态组。但离子选择电极由于灵敏度较低而使其应用受到限制，随着研究的不断发展，新发展起来的化学修饰电极具有电化学传感、选择富集以及分离等功能，是化学形态分析中一种极具潜力的分析技术。

2. 光谱方法

(1) 分光光度法 分光光度法是一种较为传统的分析方法，可直接测定某些同一元素的不同价态，如 Cr(Ⅵ)和 Cr(Ⅲ)的分析。由于在一定条件下，二苯碳酰二肼可与 Cr(Ⅵ)形成紫红色络合物而显色，而在同样条件下，与 Cr(Ⅲ)不显色，因而可用分光光度法测定 Cr(Ⅵ)含量。在测定完 Cr(Ⅵ)含量后，用氧化剂将 Cr(Ⅲ)

氧化为 Cr(VI) ，用同样方法再次测定，可获得铬的总量，利用减量法可计算 Cr(III) 的含量。用分光光度法进行形态分析的关键为显色体系的选择。

(2) 原子吸收光谱法 (AAS) 原子吸收分光光度法是国内外环境分析中最常见的方法之一。原子吸收在环境领域中的应用始于 20 世纪 60 年代，随着仪器的发展和商品化以及使用技术水平的提高，70 年代发达国家已形成原子吸收的环境分析标准监测方法体系，我国自 80 年代开始在重金属的标准监测方法中也加入了原子吸收法。目前已从常规的火焰原子吸收方法 (FAAS) 体系发展到以石墨炉原子吸收 (GFAAS) 方法为主的方法体系，前者主要用于污水、土壤消解液和固体废物浸出液的重金属分析，而石墨炉法多用于地表水、饮用水源地表水及大气颗粒物中重金属元素的监测分析。

由于 FAAS 法只能测定水溶液中的金属元素，而在环境科学研究领域中要分析测试的对象除水和污水以外，往往还有土壤、固体废物、烟尘和大气颗粒物、粮食、蔬菜及毛发、血液、人体组织等。这类环境试样本身不是水溶液，需要通过消解处理才能成为可供 FAAS 甚至 GFAAS 测定的样品。

为克服消解试样时的沾污以及防止测定成分在消解过程中的挥发损失，人们开展了用 GFAAS 法直接测定固体试样的研究并取得了较大的进展，直接测定方法要求所使用仪器的背景扣除能力要强，须使用带塞曼扣背景的装置或 S-H 法扣除背景。如经粉碎的 Chelex 100 树脂络合 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cd^{2+} ，经滤膜过滤后直接将滤膜放进石墨炉，测定了海水中的上述元素，检测限分别达到 45ng/L、95ng/L、30ng/L 和 0.95ng/L。

需要指出的是，FAAS 和 GFAAS 只能检测元素的总量，不能直接用于元素的形态分析，需要与其他分离富集技术相结合，才能测定元素的不同化学形态。

氢化物原子吸收法 (氢化物发生技术与原子吸收光谱法联用) 是比较成熟的环境分析方法，可直接用于能生产氢化物的某些元素

(如 Ge、Pb、Sb、Sn 等)形态的分析,它利用了这些元素中某一价态的离子与硼氢化物(硼氢化钠、硼氢化钾)反应生成氢化物,而另一些价态离子在相同条件下不与硼氢化物反应的特性。将反应生成的氢化物导入吸收管后用 AAS 法测定其含量,通过差减方法计算另一价态离子的含量。氢化物原子吸收法具有如下优点:由于氢化物生成使测定元素与基体成分分离,克服了基体干扰;以氢化物形式导入原子化器或激发器,比溶液喷雾器的效率高;测定元素形成氢化物的同时得到了浓缩,可大大提高了测定灵敏度,降低了检测限。

(3) 原子发射光谱法(AES) AES是最早用于岩石及矿物光谱分析的原子光谱技术,随着等离子体激发技术的出现,使得 AES 的灵敏度提高了几个数量级,其多元素测定能力特征也已被完全开发利用。各种等离子体发射源由于具有很高的激发温度,能够产生丰富的原子发射谱线,应用高分辨的多色计及二极管阵列技术(或多个光电倍增管同时使用),则可进行多元素同时测定。

广泛应用于发射激发的等离子体有以下几种方式:即直流电流等离子体(DCP),微波诱导离子体(MIP)及电感耦合等离子体(ICP),所有这3种等离子体激发 AES 都已用于金属形态分析,其中以 ICP-AES 的灵敏度较高,应用较为普遍。将其与其他分离富集技术联用,可用来检测常见元素以及那些 AAS 难以测定的元素。目前, AES 已经成功用于汞(HgCl_2 、甲基汞、乙基汞、丙基汞)、锡(三甲基氯化锡、三丁基氯化锡、三苯基醋酸锡)、铅、铬以及铁、钼的各种羰基化合物的化学形态分析。

(4) 荧光光谱方法 荧光光谱法的灵敏度较高,比吸收光度法高 $10^3 \sim 10^4$ 倍,并且谱线简单,选择性好,不失为形态分析的较好方法。

3. 色谱方法

色谱方法为金属离子形态分析的重要方法,已有许多论文发表并有中文综述^[2]进行总结,它兼具分离和分析两种功能,按照流动相进行分类,可分为气相色谱、高效液相色谱、离子交换色谱、高

效毛细管电泳色谱等多种。

(1) 气相色谱 (GC) GC 的本质决定了它比较适合于挥发性金属及金属有机物的分析, 对于难挥发金属及其金属有机物, 需要转变成挥发性的化合物方能适合于 GC 分析。通常是利用各种衍生化方法, 使其转变成金属共价氢化物或螯合物后进行测定。单独用气相色谱进行元素形态分析时, 色谱出峰的保留时间被用作鉴定的依据。

(2) 高效液相色谱 (HPLC) 对于那些不适合用 GC 分析的难挥发性、热稳定性差的金属有机物, 可采用 HPLC 技术进行分析。和 GC 相比, HPLC 通常是在室温下进行, 高沸点和热不稳定化合物的分离不需经过衍生化, 因而使得 HPLC 更适合于环境分析以及生物活性物质分析。同时 HPLC 拥有较多的可改变的因素 (包括固定相和流动相等), 使得 HPLC 能够适合大多数金属有机物的分析。因此, HPLC 应用于金属形态分析领域较 GC 具有更大的通用性, 有更广阔的应用前景。

(3) 离子交换色谱 (IC) IC 是基于流动相中的阳 (阴) 离子分析物与固定相中带负 (正) 电的功能性反应基团进行离子交换而对分析物进行分离的方法。近年来, 随着 IC 仪器的智能化, IC 可与多种仪器实现联用, 使得 IC 可广泛应用于金属离子的形态分析。

(4) 高效毛细管电泳色谱 (HPCE) HPCE 是近 10 多年来发展起来的新型分析分离技术, 由于自身的特点比较适合分离离子型化合物, 金属离子 (包括有机金属离子) 用 HPCE 分离不存在任何问题, 因此可进行多种元素价态的同时测定, 已用于多种金属离子的形态分析^[3,4]。

(5) 超临界色谱 (SFC) 对于那些既不适合 GC, 也不太适合 HPLC 分析的化合物, SFC 便是可供选择的方法之一, 目前, SFC 已成功应用于许多金属有机化合物的分离。

4. 联用技术

由于环境样品十分复杂, 一种单一的方法很难满足环境中金属离子的形态分析要求, 较好的方法是将各种分析技术进行联用。

联用技术常常将高选择性的分离技术和高灵敏度的检测技术结合在一起,与单一的检测技术比较,无论在灵敏度、准确度,还是在分析速度方面都得到极大的改善,常用的联用技术如下。

(1) GC 与元素选择性检测器联用 对于可挥发性的样品,GC 可以很好进行分离,分离后的组分用元素选择性检测器检测,可实现快速、准确的目的。

① 气相色谱与原子吸收光谱联用 (GC-AAS) 这是目前使用最为广泛的技术,利用 GC 的分离功能与 AAS 的高灵敏度结合,可实现大量环境中不同形态金属离子的分离和分析,根据 AAS 的类别,又分为 GC-GFAAS、GC-FAAS、GC-CVAAS (冷原子吸收光谱) 等。

② 气相色谱与原子发射光谱联用 (GC-AES) 其中以 GC-MIP-AES 的应用最为广泛,这是因为 MIP 的两个特性特别适合与 GC 联用。MIP 低的气体温度允许少量样品的引入而不引起熄火,与 GC 柱的流出量正好匹配,此外, MIP 的等离子体气与 GC 的载气相同使得样品可以很方便地引入。GC-MIP-AES 用于金属离子形态分析具有较高的灵敏度,可达皮克级。除 GC-MIP-AES 外,另一种常用的 GC-AES 联用技术为 GC-ICP-AES 技术,也已成功用于金属离子的形态分析。

③ 气相色谱与质谱联用技术 (GC-MS) GC-MS 能实现分离和鉴定一体化,在有机金属化合物的分离和鉴定上十分方便。

(2) HPLC 与元素选择性检测器联用 GC 及其联用技术只适用于挥发性的金属有机化合物以及能衍生为挥发性化合物的金属离子形态的分析,对于不挥发或者在一定温度下虽能挥发、但不稳定的有机金属化合物或者其衍生物则无能为力。遇到这类金属有机化合物,就只能采用 HPLC 及其联用技术了。同 GC 联用技术类似, HPLC 联用技术包括: HPLC-AAS、HPLC-AES、HPLC-MS 等,都适用于金属离子的化学形态分析。

无论 GC 还是 HPLC,与检测器联用的技术关键主要是接口技术,这方面的研究工作较多,现在知名仪器公司生产的仪器一般都

配有相应的接口。

五、样品的采集、分离、富集技术^[5]

1. 样品的采集和储存

在元素化学形态分析中，不仅要求采集的样品具有代表性，而且在样品采集、贮存、预处理过程中需要保持化学形态的完整性。样品在贮存过程中，受贮样容器的材料、微生物、光、温度等的影响，不同的化学形态之间的相对比例可能会发生显著的变化。

首先，贮存容器必须慎重选择，以避免容器壁对分析形态的吸附或容器对样品的污染。聚四氟乙烯（PTFE）一直被认为是惰性的，即使这样，某些有机锡化合物也可吸附于 PTFE 表面上而造成分析结果偏低。一般而言，在金属有机化合物样品的采样和分析过程中，样品沾污问题并不严重，因为这类污染物在自然界中不是广泛存在的，但在分析三丁基锡时应避免使用聚氯乙烯（PVC）容器，其原因是有机锡化合物的主要用途之一就是用作 PVC 的稳定剂。此外，光解是金属有机化合物不稳定的主要原因之一，因为金属与碳原子的键能一般较低，受光照易断裂，因此，含金属有机化合物的溶液必须盛于不透光的容器中。

其次，所取样品必须妥善保存，以防变质。我们知道，微生物或酶既可以引起生物甲基化（汞的甲基化），又可以引起生物降解作用（如三丁基锡被降解为一丁基锡）。而生物甲基化作用和生物降解作用在很大程度上取决于温度，因而采样之后应立即将样品贮存于冷藏箱中，以消除任何细菌和酶的降解，并减少挥发损失和样品的污染。对含丁基锡化合物的海水样品，在 -20°C 下贮存于聚碳酸酯（PC）瓶中，可保存 2~3 个月，是一个行之有效的样品保存方法。

2. 样品的制备

在总量分析中，多元素分析技术（ICP-AES、ICP-MS 等）是半直接的，样品的制备简单。然而，在元素化学形态分析中，分析物的浓度低（常常低于 $0.1\mu\text{g/g}$ 或 $0.1\mu\text{g/L}$ ），既要保持分析形态不受到破坏，又要使样品满足联用分析系统的要求（如进样量、样

品的极性、热稳定性、基体干扰效应的大小等),这就使样品制备步骤成为元素化学形态分析的难点和关键。

(1) 提取和富集 若样品易溶于水或者本来就是以水溶液形式存在,则无需进行太多的前处理。但是,如何从沉积物和生物组织等复杂基体中,定量、快速,同时抽提某一元素的多种金属有机形态,则是难度较大的课题。这是因为在沉积物中金属有机化合物常常吸附于沉积物的表面,甚至与存在于沉积物中的有机配体有较强的键合作用。

沉积物和生物样品中元素化学形态分析的消化/抽提技术分为四种基本类型:稀酸(稀 HCl, HNO₃)消化-溶剂萃取法;碱抽提法,如在氢氧化四甲铵中消化后,溶剂萃取生物样品中的烷基铅形态;催化水解法(适用脂肪酶和蛋白酶的混合物),如从生物样品中提取烷基铅形态;有机溶剂或配位剂-有机溶剂萃取法,如沉积物中的丁基锡形态分析。另外,作为经典的固体样品前处理技术,超声波振荡也用于同时提取沉积物、软体动物组织中的有机金属化合物,如一丁基锡、二丁基锡以及三丁基锡。

目前常用的提取和富集技术主要有萃取法、离子螯合树脂交换法、吸附法、超滤-渗滤-渗析分离方法以及流动注射预富集等。

① 萃取法 重金属化合物的最毒的形态一般是脂溶性的有机金属化合物,它们在适当的有机溶剂中的溶解度较大,利用这种性质,可以选择合适的有机溶剂对样品进行萃取,使这些脂溶性金属有机化合物进入有机相,与其他组分分离,然后再用相关分析检测手段进行检测。

溶剂萃取常用于提取和富集金属有机化合物,其主要缺点在于需消耗大量高纯溶剂、存在乳化问题。固相萃取(SPE)和超临界流体萃取(SFE)则可较好地避免传统溶剂萃取的缺点,SPE还可用于现场采样。固相萃取主要用于环境水样的前处理,采用的技术有四种类型:液固萃取、微柱萃取、圆盘萃取和固相微萃取(SPME)。由于直接利用色谱气化室进行热解析,改善了方法的灵敏度、操作简便。现在 SPME 在金属有机形态分析中已引起人们的关注,超临

界流体兼有气、液两重性的特点,即密度接近于液体,而黏度和扩散系数又与气体相似,能迅速透入固体样品,所以超临界流体萃取的主要用途是处理固体样品,已用于从沉积物或生物样品中提取、富集有机锡、甲基汞。超临界流体萃取处理样品量小,不能萃取水样中痕量组分,但由于通过 SFE 得到的萃取物干净,把 SFE 和 SPE 相结合,即采用 SFE 作为 SPE 的洗脱步骤,得到的萃取物不必净化,经浓缩后即可直接进行气相色谱分离分析。

② 离子螯合树脂交换法 金属胶体态和离子态往往共存于环境样品中,当它们通过离子交换树脂时,样品中的离子可被交换,而胶体态则不能被交换,从而达到两种形态的分离。

③ 吸附法 吸附方法可分为动态和静态两种,主要是利用吸附剂特有的功能基团、孔径等与被测试元素的特定形态形成配位化合物、缔合物或者物理吸附等达到分离富集特定元素的特定形态目的。分离富集的特定元素的特定形态可以通过其他化学物理方法脱附后进行测定,也可直接测定。

④ 超滤、渗滤、渗析分离方法 超滤膜、透析膜的孔径分别位 $1\sim 15\text{nm}$ 和 $1\sim 5\text{nm}$,一般胶体的直径为 $10\sim 500\text{nm}$,因此,利用这些膜可以分离元素的胶体态与离子态。

⑤ 流动注射预富集 将液体样品注入的一个流动的、连续的载流中,形成一个带,传送到检测器中进行分析的一种方法。将它与分离技术联用,可用于分离检测元素的各种化学形态。

(2) 衍生化技术 大多数金属有机化合物以离子的形式存在,不易挥发、热稳定性差,需要将其衍生为非极性、易挥发、热稳定的形态,才能用于 GC 以及其他分析。在衍生反应中,金属-碳键不能断裂,以保证化学形态的完整性。

① 氢化发生 Sb、Bi、Sn、Pb、Ge 等的金属有机离子型化合物可与硼氢化钠形成共价型氢化物,所形成的氢化物除可用溶剂萃取,也可用吹扫捕集的方法分离富集,然后进行热解析气相色谱分析。如可用于离子型的甲基锡和丁基锡的同时形态分析,也可用于甲基汞的气相色谱分析。

② 格氏试剂衍生 可用格氏试剂向离子型金属有机化合物中导入烷基,生成有一定挥发性的电中性烷基取代金属有机化合物。此类反应简单,可自发、定量地进行,只改变分析形态的挥发性,而不会导致金属-碳键断裂。衍生化试剂有甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、苯基氯化镁或溴化镁,格氏试剂分子中烷基基团的大小不同,使衍生产物的挥发性有差别,可据此选用格氏试剂。

③ 四乙基硼钠 (NaBEt_4) 衍生 四乙基硼钠作为乙基化衍生试剂的主要优点是,衍生反应可在水相中发生,缩短了分析时间。与格氏试剂衍生化法相比,有机溶剂用量减少;与氢化发生法相比,四乙基硼钠乙基化反应较少受干扰物的影响,金属—C 键比金属—H 键强,乙基化产物比相应氢化产物的热稳定性好。缺点是在乙基形态之间以及乙基形态和无机金属离子之间不能区分。如乙基铅和 Pb^{2+} 衍生后得到相同产物,即 PbEt_4 。

④ 其他衍生化方法 除了上述三种衍生化法之外,还有卤化法,即在酸性条件下使待分析形态转化为相应的卤化物。如一丁基锡、二丁基锡及三丁基锡的氯化物可用于 GC 分析。

(3) 样品的浓缩和净化 浓缩样品时要避免待测物的挥发损失和样品的沾污。常用的方法有:室温下旋转蒸发浓缩;室温下减压蒸馏浓缩;室温下通 N_2 (或干净空气)吹扫浓缩等。对于易挥发组分的浓缩,以采用氮气吹扫浓缩为宜,因为加热蒸发或在减压条件下浓缩都可能导致待测组分挥发损失。

目前,有关金属元素化学形态分析的论文较多,考虑到本书的实用性,主要介绍国内公开发表的金属元素形态分析方法,对于其他元素(如砷、硒等)的化学形态分析,本书不予介绍。

第二节 汞的化学形态分析

一、汞的化学形态及其毒性

1. 汞在环境中的迁移转化

汞俗称水银,化学符号为 Hg ,为重金属元素。从化学知识可

知,汞的化合物的溶解度都较小(除硝酸盐外),这种性质直接影响它在环境中的存在形式以及它的迁移性以及迁移转化的规律。汞的来源为天然的汞矿,在风化作用下,汞以固体微粒的形式进入环境,进入土壤的汞可以被植物吸收,也可以漂浮在大气中,还可以被降水冲入地下水和地面水中,进入水域,漂浮在大气中的汞在一定条件下也可沉降到地面,进入土壤以及水域中。

由于汞的化合物溶解度一般较小,因此在水中的汞一般存在于沉积物中,且水中的汞主要被悬浮物吸附,在河流的底层,汞主要与有机质的迁移转化相联系,悬浮态汞是汞迁移的主要形式。底物中的汞可在微生物的作用下转化为甲基汞,可回到水中。水生物摄入甲基汞后在体内积累,并通过食物链不断富集,因此受到汞污染的水域,其生长的鱼体内的甲基汞的含量可比水中多上百倍,水俣病就是人们长期食用含有汞和甲基汞的水体污染鱼而造成的。环境汞在大气、土壤和水之间就是通过这种途径不断迁移和转化的。

2. 汞的形态及其毒性

自然界中的汞主要以单质汞、无机汞(Hg^+ 、 Hg^{2+} 盐及其配合物)和有机汞(烷基汞、芳基汞等)形式存在。汞在自然界中分布极广,几乎所有的矿物中都含有汞,汞是进行工业生产、科学研究不可缺少的物质之一,在人类的生产生活中起着重要作用,如有机汞化合物在农业中常用作杀虫剂和杀菌剂。但是汞又是对人类和高等生物最具危害的元素之一,无机汞通过生物甲基化作用,生成毒性更强的甲基汞,从而被动植物吸收,并通过食物链的富集作用进入人体,对人体造成损害。汞对人体和生物体的危害与汞的化学形态密切相关,不同形态的汞的毒性大小和对生物体的作用差异很大。一般来讲,金属汞的蒸气具有极大的毒性,它的易扩散性以及脂溶性使其进入呼吸道后可被肺泡吸入并经血液循环至全身,血液中的汞可以进入脑组织,然后在脑组织中被氧化为汞离子,并在脑组织中不断累积,损害脑组织。在其他组织中的金属汞也可被氧化成汞离子,在肾脏中沉积。而由于汞的化合物在水中的溶解度较

小，低浓度的汞化合物进入胃肠道后不易被吸收，因而不会对人体构成大的危害。但可溶性的有机汞通过消化道进入人体后，由于其具有较好的脂溶性，容易被人体吸收，在肾脏和肝脏蓄积，因而具有较大的毒性。

3. 进行汞形态分析的重要性

汞是对生物体有严重危害的物质，当它进入水体后，由于本身的特性作用及环境因素的影响，表现出如下特征。

(1) 形态的多变性 汞有较高的活性，能参与多种化学反应，因而有多种多样的价态、结合态和化合态，各种不同形态又表现出不同的毒性及稳定性。随环境条件的改变，其形态也发生了改变。

(2) 毒性效应的不可降解性 汞属于非降解元素型的有毒物质，不会因化合物结构的破坏而丧失其毒性。

(3) 迁移转化过程的复杂性 迁移转化过程形式多样，并且十分复杂，几乎包括了各种的物理、化学及生物过程，但总趋势是从水相向固相转化。

(4) 生物效应的累积性 进入水体的微量汞被生物摄取吸收后，会产生浓缩累积作用，而且可以通过食物链逐级放大，以致达到了很高的富集系数和毒性的影响，可造成慢性中毒。

(5) 物理化学行为的可逆性 汞在迁移转化的过程中，不论是形态的转化还是物相转移，都具有可逆性，随着外界条件变化，具有沉淀的可再溶解、吸附的可再解吸、沉降的可再悬浮、沉积的可再释放性能，但在一定水环境条件，它又具有相对的稳定性。

因此，进行汞的化学形态分析，对于治理、控制和防止汞污染具有十分重要的意义。正是基于这些原因，国内外对于汞的形态分析开展了大量的研究工作，国内对于汞形态分析的研究进展状况也有不少作者进行了综述^[614]。

二、汞的化学形态的分析方法

目前，汞的形态一般为各种形态的有机汞和无机汞，各种形态汞的分析方法主要有吸光光度法、原子光谱法、色谱法、电化学分析法等，其中联用技术为汞形态分析的主要方法。

1. 在线固相萃取预富集、液相色谱分离、冷原子吸收检测联用测定不同形态汞^[15]

应用在线固相萃取预富集 (FI)-液相色谱 (HPLC) 分离-冷原子吸收 (CVAAS) 联机技术和汞的形态分析方法, 可使被测物在线富集并被 HPLC 洗脱液全部带入 HPLC-CVAAS 系统进行分离测定, Pb、Cu、Ni、Cd、Fe 等重金属离子均不干扰。应用硼氢化钠在线还原结合加热热解, 能提高有机汞测定灵敏度, 甲基汞、乙基汞、苯基汞和 Hg(II) 的检测下限可达到 0.86ng/L、1.94ng/L、1.06ng/L 和 1.92ng/L, 相对标准偏差为 3.8%、7.0%、5.5% 和 5.0%。

(1) 仪器 使用 KNAUER 公司的 HPLC, 其检测器改用 PE 公司流动注射测汞仪 FIMS 中的 CVAAS; 用 FIMS 所带的二个蠕动泵 (P_1 、 P_2) 和自制高压富集柱进行在线预富集, 高压富集柱外壳由不锈钢制成, 能承受高压, 内装 50 μ L C_{18} 固相吸附材料; 用 ABIMED 公司的 Miniplus 3 蠕动泵 (P_3) 输送硼氢化钠和硝酸溶液, 进行在线还原。

(2) 试剂 汞标准储备液和 0.05mol/L 二乙基二硫代氨基甲酸盐 (DTC) 溶液制备方法参见相关参考文献; 1% 硼氢化钠溶液: 每 100mL 溶液中含硼氢化钠 1g, 氢氧化钠 0.5g; 75% HNO_3 ; 实验所用甲腈、甲醇为 HPLC 专用试剂, 其他试剂至少为分析纯 (AR); 所用水为 18M Ω /cm 超纯水。

(3) 色谱条件 色谱柱 250mm $\times$ 4.6mm, 固定相为 Zorbax ODS 5 μ m, 流动相配比为甲醇: 甲腈: 水 = 50: 22: 28, 内含 DTC 3mmol/L, 流速为 1.0mL/min, 柱温为室温, 用 CVAAS 作检测器, 波长 254nm。

(4) 联机系统操作步骤 样品预富集: HPLC 进样阀置于 Load 位置, P_1 开, P_2 停, 进行固相萃取预富集。一定时间后, 停 P_1 、开 P_2 30s, 用纯水置换管线和高压富集柱中残留样品和络合剂。此阶段 P_3 和 HPLC 高压泵均开, 洗脱液经 HPLC 分离柱、三通和气液分离器后进入废液瓶。

形态分析: P_3 、HPLC 高压泵保持运行, P_1 、 P_2 停, 将 HPLC 进样阀切换至 Inject 位置, 同时开始记录保留时间和吸光度。此时, 洗脱液流经高压富集柱, 将富集物带到 HPLC 分离柱分离、经在线还原后, 液相经气-液分离柱分离进入废液瓶, 气相经玻璃管加热热解后进测汞池进行检测。

(5) 标准曲线的制作和样品分析 取不同浓度甲基汞、乙基汞、苯基汞和二价无机汞 $Hg(II)$ 溶液, 用 0.05mol/L DTC 作为络合剂。按上述步骤富集 9min 后, 进行形态分析。尿样经过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 用超纯水 $1:3$ 稀释后同上述步骤进行测定。用标准曲线法根据峰高计算含量。

2. 气相色谱与原子吸收联用技术进行汞的形态分析^[16,17]

利用气相色谱的高分辨率和原子吸收的高灵敏度及高选择性, 对甲基汞的化学形态进行了分析, 具有检出限低的优点。文献^[16]报道, 氯化甲基汞及二甲汞的检出限分别为 0.09ng 和 0.06ng (以汞计), 将该技术用于人体血液中的一甲基汞及二甲汞的分析, 具有选择性强, 而且灵敏度高、分析速度快的优点。

(1) 仪器 岛津 GC-9A 气相色谱仪, 色谱柱填充 3% Carbowax 20M 涂覆的用二氯二甲基硅烷进行硅烷化处理的 Chromosorb W/AW 载体, 粒度为 $60\sim 80$ 目; Zeeman 5000 型原子吸收光谱仪, 配有电热石英炉原子化器; R-100A 快速记录仪。

(2) 试剂 一甲基汞及二甲基汞配制成 1g/L 的甲苯标准溶液; 盐酸、硝酸为超纯试剂; 无水 Na_2SO_4 、 CuSO_4 、 KBr 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为分析纯; 所用水为石英双蒸水。

(3) 实验条件 色谱仪: 柱温 $60\sim 160^\circ\text{C}$, 升温速度 $40^\circ\text{C}/\text{min}$, 程序升温, 进样口温度为 190°C , 高纯氩气为载气, 流速 $70\text{mL}/\text{min}$; 原子吸收光谱仪: 灯电流 3mA , 波长 253.7nm , 狭缝 0.7nm , 氙灯扣背景; 连接线: 色谱柱出口与原子化器间以两端带金属接口的 PTFE 管连接, 外用电阻丝加热, 温度保持在 150°C 左右。

(4) 实验方法 GC 与 AAS 用适当的接口联机后, 对 GC 的分

离条件及 AAS 测定汞的参数进行优化, 含二甲基汞及氯化甲基汞的溶液进样, 在 4min 内可以将溶剂峰、二甲基汞、一甲基汞分离并测定, 将此联用技术用于分析作业场所含有汞的工人血液中甲基汞形态。

(5) 血液样品的预处理和测定 取静脉血 3mL, 血样分层后对血清和血浆分别检测。首先向血清、血浆中分别加入 45mL 1mol/L 的 HCl 溶液浸提 10min, 取 5mL 样品, 加入 100 μ L 二甲苯直接萃取 Me₂Hg, 25 μ L 进样测定二甲基汞; 取 40mL 样品首先用 6mL 二甲苯分两次萃取, 弃去水相, 向有机相中加入 0.5mL 0.05mol/L 的 Na₂S₂O₃ 乙醇-水溶液反萃取两次, 再向水相加入 0.5mL 1mol/L CuSO₄、0.5mL 1mol/L KBr, 10min 后, 加 100 μ L 苯将甲基汞萃入有机相, 15 μ L 进样测定一甲基汞。

3. 两次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定雨水中不同形态汞^[18]

两次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定雨水样品中总汞及活性汞、次活性汞和惰性汞的最低检出限为 0.5ng/L, 回收率为 96%~105%, 精密度 RSD $\leq$ 5.3%。可用于其他天然水体中汞的形态测定。

(1) 主要仪器 GX-5 型微机测汞仪; 0~220V 变压器; 镍铬丝线圈 (镍铬丝直径为 0.5mm, 线圈密度 10 匝/cm); 带流量计的抽气泵; 石英玻璃做的 250mL 还原瓶; PTFE 漏斗 (直径 35cm); 1000mL PTFE 采样瓶; U 形干燥管; 金丝捕汞管。

(2) 主要试剂 10% SnCl₂ 溶液: 称取 10.0g 氯化亚锡 (AR), 溶于 10mL 优级纯浓盐酸中 (加热助溶), 用二次蒸馏水稀释至 100mL; 10% KBH₄ 溶液: 称取 10.0g 硼氢化钾 (AR), 溶于 100mL 二次蒸馏水配制的 3% NaOH 溶液中; 12% NH₂OH·HCl 溶液: 称取 12.0g 盐酸羟胺 (AR), 溶于 100mL 二次蒸馏水中; BrCl 溶液: 称取 11.0g KBrO₃ (AR) 和 15.0g KBr (AR), 溶于 200mL 二次蒸馏水中, 轻轻旋转烧杯, 同时缓慢加入 800mL 优级纯浓 HCl, 冷却后装入容量瓶中, 放置阴凉处避光保存; 汞标准液: 准确称取 0.0135g 氯化汞 (AR), 溶于 5mL 10% 硫酸及 1%

重铬酸钾溶液中，用二次蒸馏水稀释至 100mL，得 0.1mg/mL 汞标准储备液；汞的标准使用液，临用时用储备液配制；饱和汞蒸气：500mL 玻璃瓶中加入 10mL 金属汞，瓶口用橡胶塞密封，从瓶口插入一根精密温度计；银膜微粒：取活性氧化铝研磨后过 40 目和 60 目筛，取两筛之间的氧化铝和两倍量的硝酸银（AR）置于瓷坩埚中，充分搅匀，置马弗炉中升温至 800℃ 时停止加热，待冷却后取出置于干燥器中备用；优级纯浓硝酸；无水氯化钙（AR）。

（3）试剂除汞方法 将配好的氯化亚锡溶液置于还原瓶中，以 0.5L/min 的速度通入不含汞的载气数小时，装瓶备用。按 2% 比例将银膜微粒加入到 BrCl、盐酸羟胺和硼氢化钾溶液中，充分振荡摇匀后，用砂芯漏斗过滤后备用。

（4）雨水样品的采集方法 由于雨水样品中汞含量很低，样品极易受污染，因此，对采样和盛样容器都有严格要求。研究表明，PTFE 和石英玻璃材料制成的容器对汞的吸附性很弱，被广泛地运用于微量汞的样品采集与分析中。因此采用 PTFE 制作的漏斗（直径为 35cm），将雨水收集在 1000mL PTFE 瓶中，采样漏斗距地表 1.5m，以免地表溅起的雨水污染样品。采样前，所用容器均应经过严格的清洗步骤清洗干净。

（5）不同形态汞的分析方法 采用两次金汞齐冷原子吸收光谱法测定雨水中不同形态的汞，首先将雨水样品中不同形态的汞还原成汞蒸气，利用常温下汞与金形成金汞齐的原理将汞蒸气收集在供采样用的金丝捕汞管中；其次在高温下（>700℃）将这些捕汞管中的汞释放出来，再捕集到一支专门供分析用的金丝捕汞管中；最后，在同样的温度条件下热解分析用的捕汞管，将释放出的汞蒸气抽入测汞仪中进行测定。热解方法为：将镍铬丝缠绕在捕汞管上，通过变压器调节加热温度。这种分析方法，可排除干扰物质对分析的影响以及消除因金丝捕汞管缠绕形状差异等物理因素而造成的分析误差，提高分析方法的精密度和准确度。

（6）雨水中不同形态汞的分析步骤 雨水中不同形态的汞的分析按下述操作进行。

① 取 100mL 雨水样品置于 250mL 的石英玻璃制作的还原瓶中, 加入 5mL 优级纯浓 HNO_3 , 摇匀后再加入 5mL 10% SnCl_2 溶液, 以 0.5L/min 的速度通入不含汞的载气 30min, 将还原的汞蒸气收集在金丝捕汞管中, 使其去除载气中的微量汞。U 形干燥管用于除去水蒸气, 干燥剂用无水氯化钙。用上述两次金汞齐冷原子吸收法进行汞含量的测定, 测定结果代表雨水中活性汞的含量。

② 另取 100mL 雨水样品置于 250mL 还原瓶中, 加入 5mL 10% KBH_4 溶液, 通气还原, 其余步骤同活性汞的测定。由于该步骤的分析结果中包含了活性汞, 因此, 步骤②与步骤①分析结果之差代表雨水中次活性汞的含量。

③ 再取 100mL 雨水样品置于 250mL 还原瓶中, 加入 5mL BrCl 溶液, 放置 2h 再加入 5mL 12% 盐酸羟胺溶液还原过剩的氧化剂, 最后加入 5mL 10% 的 SnCl_2 溶液, 其余步骤同活性汞的测定。该步骤测定的是雨水中总汞的含量, 步骤③与步骤②之差代表雨水样品中惰性汞的含量。

在分析样品的同时, 还需要进行试剂空白和标准样品的测定。标准系列的测定方法有两种: 一种将标准汞使用液加入到 100mL 二次蒸馏水中, 从低含量到高含量, 配制一标准系列, 然后按上述样品分析方法进行测定; 另一种方法是將一系列不同体积已知汞含量的饱和汞蒸气注入捕汞管中, 做一标准系列, 用 100mL 二次蒸馏水进行试剂空白测定。

4. 树脂富集-冷原子吸收法测定天然水中痕量无机汞和有机汞^[19]

将 1~4L 水样的 pH 值调为 2.5 后, 以 15mL/min 流速通过装 1g 树脂的交换柱。用 5% 硫脲酸性溶液, 以 0.4mL/min 的流速淋洗, 收集 20~25mL 淋洗液, 取一部分加入 10mL 5% 硫脲溶液和 10mL 20% 的氢氧化钠, 测无机汞 (加 10% 氯化亚锡 2mL) 和总汞 (加含 6000mg/L 镉的 10% 氯化亚锡 2mL), 差减法求出有机汞。测定重蒸去离子水、自来水、雨水和河水, 最低检出限为无机汞 10ng/L, 有机汞 2ng/L, 河水有机汞回收率为 84%, 其余在

91%以上,相对误差小于4%。如以10L水样富集,能测定0.2ng/L汞。

(1) 仪器 测定装置由590型测汞仪、自动毫伏记录仪、汞蒸气发生瓶等组成,管路连接严密,死体积减至最小。

(2) 试剂和材料 除盐酸为优级纯、氯化甲基汞为98%纯度外,其余试剂均为分析纯,溶液由重蒸去离子水配制;氯化汞标准储备液(1000mg/L Hg);氯化甲基汞标准储备液(100mg/L Hg);低浓度标准储备液由以上标准储备液现配;5%硫脲酸性溶液:在100mL溶液加1mL浓盐酸;20%氢氧化钠溶液:配制后通净化空气除去残汞。还原剂Ⅰ(10%氯化亚锡溶液,配制后通净化空气除去残汞);还原剂Ⅱ(10%氯化亚锡和6g/L氯化镉混合溶液);3926B型树脂(为苯乙烯系二硫代氨基甲酸盐氧化型,粒度40~50目,用2mol/L氨水浸泡3次,洗至中性,用3mol/L硫酸浸泡3次,淋洗除去残汞后使用)。

(3) 操作程序 操作中除按上述处理使水和试剂汞空白符合要求外,应及时更换测定装置中的干燥剂和活性炭,并避免器皿和环境汞的污染。玻璃仪器用1+2硝酸浸泡过夜,重蒸去离子水冲洗干净。汞蒸气发生瓶还要加氯化亚锡溶液,通净化空气除去瓶壁吸附汞,操作应在无其他汞源和少尘的室内进行。不操作时,测定装置和树脂柱均密闭放置。

① 装柱 柱用内径5mm移液管改成,尖部塞入玻璃纤维。将经酸碱处理过的树脂抽干,称1g树脂装入柱内,用5%硫脲酸性溶液以0.4mL/min流速淋洗至无汞,再用少量水洗去除残留硫脲。

② 交换富集 将树脂柱接在水样储瓶下口,水样调至pH值为2.5,让一定体积水样以15mL/min流速过柱,然后用少量水洗去残留水样。

③ 树脂淋洗与再生 将交换后树脂柱接在分液漏斗下口,用5%硫脲酸性溶液以0.4mL/min流速淋洗,收集一定体积的淋洗液作测定用。收集后按原流速淋洗柱内残汞,完成树脂再生,再用少量水洗去残留硫脲,备下次交换用。

④ 测定 向 50mL 汞蒸气发生瓶加入一定体积淋洗液, 10mL 5% 硫脲酸性溶液及 10mL 20% 氢氧化钠。将该瓶装进测定装置, 注入 2mL 还原剂, 振荡 1min, 静置半分钟后通入流速 2L/min 的净化空气, 记录汞峰值。从所作的标准工作曲线中查得淋洗液无机汞量 (用还原剂 I) 和总汞量 (用还原剂 II)。经换算得到水样无机汞和总汞含量, 两者之差为水样中有机汞含量。

5. 树脂吸附-冷原子吸收光谱测定大气汞的形态

采用上试-402 树脂作为常温高效选择性吸附氯化甲基汞的吸附剂, 组装一套由微孔纤维滤膜与 Chromosorb W SE-30-HCl、402 树脂、螺旋银丝、镀金细砂等四种吸附管串联组成的采样系统, 由小型采样机抽气采样, 于常温下同时依次富集颗粒汞、氯化汞、氯化甲基汞、单质汞及二甲基汞。系统小型轻便, 适于野外采样。采样后, 四种吸附剂分别采用高低两种温度脱汞。上述五种形态汞均由装有高温石英原子化器的 AAS 定量测定。

(1) 仪器 岛津 AA-630-12 型原子吸收光谱仪, 其内装有改进的 T 形石英管, 其水平部分为内径 5mm, 长 120mm 的两端开口的吸收池; 垂直部分为高效原子化器, 其内部是内径 0.5mm, 长 30cm 的石英毛细管, 外绕镍铬电阻丝及保温材料, 由变压器可控制升温至 1000℃; 岛津 GC-9A 气相色谱仪, 使用时得将其左侧的外联孔打开, 该装置用于提供准确流速的 N_2 , 其控温气化室用于制备标准汞蒸气, 控温柱室用于低温脱附汞化合物, 并以外联孔直接输入 AAS 的原子化器; 石英加热炉: 内径 10mm, 长 12cm 的石英管外均匀缠绕电阻丝并加石棉保温层制成, 由变压器控温, 镍/铬镍高温计校验温度; 上海产 GS-I 型交直流两用大气采样机, 配 6V 蓄电池, 可连续工作 8h。

(2) 主要试剂 OV-1, OV-101, DC-200 硅油及 DEGS; SE30 硅胶及 Chromosorb W; 上试-402 树脂; GDX 系列树脂; 氯化汞 (MC) 及氯化甲基汞 (MMC)、二甲基汞 (DMM); 实验所用水、酸及溶剂等均无汞检出。

(3) 方法 按以下两种方法制备 Chromosorb W SE-30-HCl 吸

附剂管。

① 气化吹涂法 于内径 4mm, 长 16cm, 两端做有凹痕的硬质玻璃管中, 装入 Chromosorb W (40~60 目), 使之达到 7cm 长, 再加入约 30mg SE-30 于 N_2 入口管端, 在 N_2 气流下, 用色谱柱室温慢升温加热至 SE-30 融化并使之气化, 附着于 Chromosorb W 上, 最后于 300℃ 加热 20min, 使过量的 SE-30 随 N_2 流出吸附剂管外。

② 溶剂浸涂法 称取 0.25g SE-30 溶于氯仿中, 放入 5.0g 60~80 目 Chromosorb W 并使之浸没均匀, 经红外灯干燥, 称取 0.15g 装入硬质玻璃管中 (尺寸同上), 得到准确涂有 5% SE-30 的 Chromosorb W 吸附剂管。上述两吸附剂管均需经下述处理: 用 50mL 注射器在浓盐酸瓶中抽取上部气体 10mL, 从吸附剂管的一端缓慢注入 (以后每使用 8~10 次需用上述盐酸蒸气处理一次)。

将上试-402 树脂用甲醇充分洗涤后, 在色谱柱室中于 250℃ 通 N_2 加热 4h 活化, 并在 AAS 检查直至无信号为止。经上述处理后, 称取 0.15g 装入硬质玻璃管中 (尺寸同上)。

螺旋银丝、镀金细砂吸附剂管的制备参见相关文献, 后者可用普通细砂代替湖砂。以上三种吸附剂管在放置及采样后, 均需用硅橡胶帽封口。

Hg^0 的标准气由 $HgCl_2$ 经 $SnCl_2$ 还原制得。以正戊烷 + 乙醚 (4 : 1) 配制 MC、MMC 及 DMM 的标准溶液, 用 GC 气化室及 AAS 测定各标准溶液的完全气化温度, 其结果为: MC 310℃, MMC 260℃; DMM 200℃。气化室制得的标准气可以由 GC 的 N_2 吹出并由置于常温的吸收管吸收。

吸附剂吸附效率的检查见相关文献。各吸附剂管采样后的脱附及测定方法是: 将吸附剂管置于相应加热炉内 (脱附温度大于 300℃ 时用石英炉, 小于 300℃ 时用 GC 柱室); 其入口与 GC 气化室的 N_2 出口相接, 出口接 AAS 的石英毛细管入口, 停气加热数秒后, 打开 N_2 (100mL/min) 开关阀, 由 AAS 测定脱附下来的汞量。

6. 使用改性绿茶分离、冷原子吸收光谱法进行汞的形态分析^[21]

在 pH5 的溶液中用改性绿茶吸附无机汞, 与有机汞分离; 在 pH1 的溶液中吸附有机汞。然后分别以 1.3mol/L、3.0mol/L 和 6.0mol/L 盐酸解吸无机汞、烷基汞和苯基汞, 用冷原子吸收光谱法测定汞。测定无机汞、烷基汞和苯基汞的检测限分别为 54ng/L、81ng/L 和 50ng/L。

(1) 仪器 F732 测汞仪, DF801 pH 计, LD-2A 离心机, 磁力搅拌器。

(2) 试剂 硫酸汞储备液 (含 Hg 1mg/mL)、氯化甲基汞、氯化乙基汞和醋酸苯汞储备液 (各含 Hg 0.1mg/mL) 分别以 0.05mol/L 硫酸逐级稀释成含 Hg 0.1 μ g/mL 的操作溶液; 硼氢化钾溶液 (1%) 含 0.5% 氢氧化钾, 过滤后使用; 三氯化铁溶液 (含 Fe 1mg/mL) 含 1mol/L 盐酸; 硫酸、盐酸和氨水均为优级纯; 除甲醛为化学纯外, 其余试剂均为分析纯; 二次蒸馏水。

(3) 改性绿茶的制备 在圆底烧瓶中按每 1g 茶叶加 5mL 40% 甲醛和 20mL 0.1mol/L 硫酸的比例加料, 于 60℃ 水浴中搅拌 2h, 离心, 倾去清液, 用二次水洗涤 3 次, 在 110℃ 干燥 6h, 过 160 目筛, 备用。

(4) 分离富集与测定 10mL 试液调 pH5, 加入 20mg 改性绿茶, 搅拌 6min, 离心得清液 A 和沉积物 A; 沉积物 A 加 2mL 水, 调至 pH10, 加 1mL KBH₄ 测定无机汞; 含有机汞的清液 A 调至 pH1, 加 20mg 改性绿茶, 搅拌 8min, 离心得清液 B 和沉积物 B; 弃清液 B, 沉积物 B 加 3mol/L 盐酸 2mL, 搅拌 10min, 离心得清液 C 和沉积物 C; 调清液 C 的 pH 值至 2, 加 1.5mL 氯化铁溶液和 1mL KBH₄ 测定烷基汞, 沉积物 C 加 2mL 水, 以测烷基汞的方法测定苯基汞。

7. 交联壳聚糖富集、冷原子吸收光谱法测定汞的形态^[22,23]

以 EDTA 为络合剂, 交联壳聚糖能选择性富集分离无机汞; 以 KI 作为络合剂, 交联壳聚糖同时富集甲基汞、乙基汞和苯基

汞, 0.4mol/L NaOH 可定量洗脱苯基汞, 1.0mol/L NaOH 可定量洗脱烷基汞 (甲基汞和乙基汞), 洗脱下来的有机汞用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{CdCl}_2$ 氧化, KBH_4 还原, 冷原子吸收光谱法测定。该法富集倍数达 100 倍, 用于分析实际水样, 对无机汞、苯基汞及烷基汞的检测限分别为 7.8ng/L、9.8ng/L 和 12ng/L, 回收率分别在 94%~98% 之间, 对 50ng/L 的上述汞形态进行测定, 相对标准偏差均小于 8.0%。

(1) 仪器 F732 冷原子吸收测汞仪; 石英亚沸蒸馏器; 函数记录仪; DF801 型 pH/mV 计。

(2) 试剂 标准无机汞储备液 (1g/L), 以 0.5mol/L 盐酸稀释, 配制成 0.1mg/L Hg 的操作液; 标准甲基汞储备液 (0.1g/L Hg), 称取 0.1250g CH_3HgCl 以纯水稀释, 定容至 1000mL; 将此液以 0.05mol/L H_2SO_4 配制相当于 0.1mg/L Hg 的甲基汞操作液; 标准乙基汞储备液 (0.1g/L Hg), 称取 0.1320g $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$, 以纯水稀释, 定容至 1000mL; 标准苯基汞储备液 (0.1g/L Hg), 称取 0.1680g 醋酸苯汞, 以水稀释, 定容至 1000mL; 2% EDTA 溶液; 1% KI 溶液; 1% 硼氢化钾溶液: 在 20mL 水中溶解 0.2g 氢氧化钾, 加入 1.0g 硼氢化钾, 溶解后过滤, 定容至 100mL, 该试剂在使用前配制。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - CdCl_2 氧化剂: 称取 1.0g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 以 0.4mL/L 含 100mg/L Cd^{2+} (硝酸镉) 的硝酸溶液定容至 100mL。实验用水均为石英亚沸蒸馏水。

(3) 分析方法

① 交联壳聚糖的合成 称取 6.0g 可溶性壳聚糖溶解于 320mL 1% 的醋酸溶液中, 剧烈搅拌的同时, 缓慢加入 6mL 环氧氯丙烷; 然后, 逐渐滴加 50mL 5% 的氢氧化钠, 继续反应 18h。直至生成一白色固体, 抽滤后, 用水洗至中性; 再以少量丙酮冲洗。烘干、碾磨, 以孔径为 0.075mm 分样筛筛分后备用。

② 分离富集及测定步骤 取一定体积待测水样, 加入 30mL 2% 的 EDTA 溶液, 将试液 pH 值调为 5, 加入 10mg 交联壳聚糖, 振荡 12min。以 0.45 μm 滤膜抽滤, 得交联壳聚糖 A 及滤液 A。以

10mL 水将交联壳聚糖 A 洗进冷原子吸收测汞仪的还原反应瓶, 加入 0.2mL (1+3) 盐酸和 0.2mL 1% KBH_4 直接还原测定无机汞含量。滤液 A 加 4mL 1% KI, 调 pH 值至 4.2, 振荡 15min, 用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜抽滤, 得交联壳聚糖 B 及滤液 B。弃滤液, 用 18mL 0.4mol/L NaOH 缓缓淋洗交联壳聚糖 B, 得交联壳聚糖 C 及洗脱液 C; 再将交联壳聚糖 C 从滤纸洗进溶液 C。以 6mol/L 盐酸将洗脱液 A 与溶液 C 的 pH 值调至 2, 加 0.2mL 1% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - CdCl_2 氧化有机汞, KBH_4 还原测定, 从洗脱液 A 测得苯基汞含量, 溶液 C 测得烷基汞含量。

8. 苯萃取-气相色谱法测定沉积物中的甲基汞^[24]

采用苯萃取和半胱氨酸反萃取, 使甲基汞得到浓缩和净化, 取 10g 沉积物样品, 最小检出含量 $8.1 \times 10^{-7} \mu\text{g/g}$, 方法相对标准偏差为 $\pm 10\%$, 平均回收率为 92.4%。该法具有简易、干扰少、重现性好等特点, 适用于有机汞的形态分析。

(1) 仪器设备 带有电子捕获检测器的气相色谱仪, 载气为 N_2 ; 转速 4000r/min 的离心机。

(2) 主要试剂 苯为优级纯或浓缩 100 倍的苯注入 $5\mu\text{L}$ 在气相色谱仪上无干扰峰; 半胱氨酸-醋酸盐溶液: 把 1g L-半胱氨酸、0.8g 醋酸钠 (优级纯)、12.5g Na_2SO_4 (优级纯) 溶于水, 配成 100mL 溶液。此溶液使用前临时配制; HCl 为优级纯或用苯洗至不能检出有亲电子物质; 氯化甲基汞标准苯溶液 [把 0.1000g 氯化甲基汞 (98% 以上纯度) 溶于苯制成 100mL 溶液]。使用时稀释成 0.100~1.000mg/L 标准溶液。

(3) 分析步骤

① 浸取 称取 10~20g 风干并过 100 目筛的沉积物试样于 100mL 离心管中, 加入 20mL 稀 HCl 溶液 ($\text{HCl}:\text{水}=1:3$), 充分搅拌后放置 10min, 离心 15min, 将清液倾入洗净的 100mL 烧杯中。按上述条件将离心管中的试样再浸取一次, 两次离心液合并一起混匀。

② 萃取 准确量取 30mL 离心清液于 100mL 分液漏斗中, 加

入 10mL 苯, 振荡萃取 2min, 待分层后将苯相放入洗净的 100mL 烧杯中。水相再加入 10mL 苯萃取一次, 将两次苯相合并一起混匀转移到 50mL 分液漏斗中, 加 10mL 半胱氨酸-醋酸盐溶液, 振荡反萃取 2min, 静置分层后, 水相放入 10mL 比色管中, 加入浓 HCl 1.5mL, 混合后用 3mL 苯萃取 2min, 分层后即可用微量注射器直接抽样进行气相色谱测定。

③ 色谱测定 选定仪器参数, 待仪器稳定后, 注入不同量的甲基汞标样, 以考察仪器的灵敏度和线性范围。然后注入样品, 采用外标峰高定量法计算样品中的甲基汞含量。

9. 反相高效液相色谱测定痕量有机汞形态^[25]

用铋试剂 II 作螯合剂, 将它用于汞的柱前衍生化试剂, 在 C_8 柱上以正丁醇-甲醇-水作流动相, 苹果酸为辅助络合剂, 分离和定量测定有机汞的三种形态, 检测限分别为 $1.4\text{ng}(\text{MeHg}^+)$ 、 $1.0\text{ng}(\text{EtHg}^+)$ 和 $2.5\text{ng}(\text{PhHg}^+)$, 并成功地应用于水样的分析。采用的方法和步骤如下。

(1) 仪器 岛津 LC-6A 型高效液相色谱仪, 色谱柱为岛津 CLC-C8(150mm $\times$ 6.0mm i. d.) 和岛津 CLC-ODS(150mm $\times$ 4.6mm i. d.); 岛津 UV-3000 型紫外-可见分光光度计, 雷磁 25 型 pH 计。

(2) 试剂 将氯化甲基汞、氯化乙基汞、醋酸苯基汞 (均为 AR) 溶于甲醇, 配制成 1mg/mL (含汞) 储备溶液, 使用前稀释至所需浓度; 铋试剂 II [5-巯基-3-苯基-1,3,4-噻二唑啉-2-硫酮(钾盐)]: 0.03% 溶液, 避光冷藏 (可保存 10d); HAc-NaAc 缓冲溶液, pH 7.5; 苹果酸、正丁醇、甲醇、氯仿为化学纯, 其余试剂均为分析纯。水为二次蒸馏水。流动相在使用前以 4 号砂芯漏斗抽滤并超声脱气。

(3) 试验方法 向盛有 5mL HAc-NaAc 缓冲溶液的分液漏斗中加入 1.00mL 有机汞 (含 $\text{Hg } 10\mu\text{g/mL}$) 溶液和 0.5mL 铋试剂 II 溶液, 摇匀, 静置 1min, 加入氯仿 5.00mL, 剧烈振荡 1min, 分出氯仿层, 移取 1.00mL 于另一洁净干燥小烧杯中, 于温水浴中加热蒸发除去氯仿, 残渣溶于 1.00mL 正丁醇中, 取此溶液 $20\mu\text{L}$ 注

入色谱柱,以一定比例的正丁醇、甲醇、水混合溶剂(或含辅助络合剂)作流动相,流速为 1 mL/min ,于 330 nm 波长处检测,峰面积定量。

10. 反相离子对色谱法测定化工废水中的无机汞和有机汞^[13,26]

用反相离子对色谱进行无机汞(氯化汞)和氯化甲基汞、氯化乙基汞、氯化苯基汞三种有机汞化合物形态分析,以 65% 甲醇作流动相,加入四丁基溴化铵(TBA)做离子对试剂,用紫外检测器在 230 nm 进行检测。

(1) 仪器装置及测试条件 Spectra System P4000 型梯度泵,带有 $20\mu\text{L}$ 定量管的 7725i 型六通进样阀;CLC-ODS 柱: $150\text{ mm}\times 4.6\text{ mm i.d.}$, Shimpack $10\mu\text{m}$ 填料;SPD-10Avp 紫外可见检测器;DGU-12A 脱气装置;SC1100 色谱工作站;UV-3000 紫外可见分光光度计;CSIM-180D 超声波清洗机。

(2) 试剂 氯化汞、氯化甲基汞(MMC)、氯化乙基汞(EMC)、氯化苯基汞(PMC)。MC 为溶于 5% HNO_3 的 1.0 mg/mL 储备液,MMC、EMC、PMC 均为溶于甲醇的 1.0 mg/mL 储备液,在 4°C 冰箱中用棕色瓶保存,所需稀溶液依次逐级稀释。流动相为 65% 甲醇,含 10 mmol/L 四丁基溴化铵(TBA)。流动相先经超声波超声 30 min 有效脱除甲醇中的气体,然后经 $0.45\mu\text{m}$ 膜过滤。

11. 萃取-液相色谱分离测定不同形态汞^[27]

利用有机汞及无机汞与二乙基二硫代氨基甲酸盐(DTC)形成络合物的性质,经氯仿萃取后用反相高效液相色谱法进行分离测定,用于测定加标湖水样和海水中不同形态的汞含量,回收率为 93.2%~114%,相对标准偏差为甲基汞(MeHg) 3.7%,乙基汞(EtHg) 3.6%,苯基汞(PhHg) 3.2%和无机汞 $[\text{Hg}(\text{II})]$ 3.0%,检测下限为 0.25 ng 、 0.21 ng 、 0.19 ng 和 0.72 ng 。

(1) 仪器 岛津 LC-4A 型高效液相色谱仪和 C-R2A 数据处理机;Waters 481 型可变波长分光检测器;Millipore 超纯水制备器。

(2) 试剂 有机汞标准储备液 0.100 mg/mL ,无机汞标准储备

液 1.00mg/mL, 冷藏保存, 临用前用水稀释制得 2.00mg/L 有机汞和 20.0mg/L 无机汞稀标准溶液; 0.05mol/L DTC 溶液; 0.1mol/L 柠檬酸钠缓冲溶液; 所用水均为超纯水, 所用试剂均为分析纯; 甲醇经 0.45 μ m 微孔膜过滤。

(3) 色谱条件 250mm $\times$ 4.6mm 不锈钢柱, 固定相为 Zorbax-C₁₈, 粒径 5 μ m, 流动相为甲醇-水 (88 : 12), 并含有 20mmol/L DTC, 流速为 1.00mL/min, 柱温为室温; 纸速 3mm/min, 检测波长 254nm; 进样体积 5 μ L。

(4) 萃取操作步骤 在分液漏斗中加 5mL pH 值为 9.5 柠檬酸钠缓冲溶液, 再加入一定量的 MeHg、EtHg、PhHg 和 Hg(II), 5mL 氯仿和 1mL 0.05mol/L DTC 溶液, 振荡 2min 后静置分离, 取出氯仿层后经 C₁₈ 预处理小柱过滤后, 再注入分离柱 HPLC 分离测定。

(5) 标准曲线的制作和样品分析 取不同量的汞标准溶液, 按萃取的操作步骤进行萃取, 经 HPLC 分离测定后, 可分别得到 MeHg、EtHg、PhHg 和 Hg(II) 的标准曲线。取一定量不同形态的汞加到湖水和海水中, 配制成合成样, 取 50mL 合成样按以上步骤萃取后用 HPLC 分析测定, 用标准曲线法根据峰高计算含量。

12. 气相色谱分离-质谱鉴定分析不同形态的汞^[28]

将无机汞、甲基汞、乙基汞、苯基汞等 4 种形态汞, 经格氏试剂衍生为相应的正丁基衍生物后, 在弱极性 SE-54 熔融石英毛细管柱上研究其衍生物的色谱行为。在优化的色谱条件下, 四种形态的汞在 9min 内达到基线分离。

(1) 试剂 氯化甲基汞、氯化乙基汞、醋酸苯基汞均为 Alfa 公司产品。乙醚和镁屑为分析纯试剂。溴丁烷为化学纯试剂, 未经纯化处理。

(2) 格氏试剂的制备 参照相关文献制备正丁基溴化镁, 其乙醚溶液直接用于衍生反应, *n*-BuMgBr 的浓度经 ICP-MS 间接测定为 2.0mol/L。

(3) GC-MS 分析条件 色谱条件: Varian 3400 色谱仪, SE-

54 (25m×0.25mm×0.25μm) 弹性石英毛细管柱。载气为氦气; 流速 1mL/min; 柱头压 69kPa。进样 1μL; 进样方式为分流进样, 分流比为 1:10。色谱进样口温度 220℃; 传输线温度 200℃; 采用柱升温程序, 67℃保持 3min, 以 15℃/min 升至 100℃, 再以 35℃/min 升至 185℃, 保持 3min。

质谱条件: Finnigan ITD800 型离子阱质谱计, EI 离子源, 电子能量 70eV, 灯丝电流 44μA, 倍增器电压 1750V, 离子阱温度 220℃, 全扫描质量范围 50~350u, 扫描周期 1s。

13. 两次金汞齐富集-原子荧光法测定天然水中痕量汞的形态^[29]

天然水体中汞的含量仅为纳克/升级, 不仅难以测出, 而且在测定过程中极易受到干扰; 利用两次金汞齐的预富集方法与原子荧光法结合的技术, 建立了天然水体超痕量不同形态汞的准确分析方法; 该方法的检出限达到了 0.02ng/L, 实验平均回收率为 101%; 该方法也适用于其他低汞含量水样 (包括稀释后的污水及化工废水) 中汞的形态分析。

(1) 主要仪器 汞的预富集系统: 高纯氮气, PTFE 三通接头、连接管, 硼硅玻璃气泡瓶, Soda-lime 干燥管, 镀金石英砂管。汞的冷原子荧光测试系统 (加拿大 Tekran 公司生产): Tekran 2505 标准汞蒸气源, Tekran 2500 CVAFS 测汞仪; 自制加热电压、温度及时间的控制系统。另外还有积分仪; 超纯水制备系统; PTFE 采样瓶; 流量计。

(2) 主要试剂以及试剂的配制 主要试剂有 18.2MΩ/cm 超纯水, KBr 和 KBrO₃, 优级纯 HCl 和 HNO₃, NH₂OH·HCl, SnCl₂·H₂O, 高纯氩气。

HCl、HNO₃: 优级纯盐酸和硝酸, 亚沸蒸馏除去酸中的汞。BrCl 溶液: 取 1.08g KBr 加入到 100mL 优级纯 HCl 中, 用磁搅拌器搅拌 1h, 然后边搅拌边缓慢加入 1.52g KBrO₃, 溶液由淡黄转变为橙红色, 松松地盖上盖子, 再搅拌 1h 后停止, 盖紧容器盖, 存放于冰箱内 (通风橱内配制)。NH₂OH·HCl (250g/L): 称取

25g 盐酸羟胺，溶解在 100mL 优级纯 HCl 中，待充分溶解后，以 400mL/min 的速率通入无汞的高纯氮气 10h 左右，去除试剂中的微量汞。SnCl₂ (400g/L)：称取 40g SnCl₂ · H₂O 溶解在 20mL 优级纯 HCl 中（微热助溶），待 SnCl₂ · H₂O 完全溶解，以 400mL/min 的速率通入无汞氮气 10h，除去试剂中的汞，最后用超纯水定容至 100mL。

(3) 实验方法

① 采样瓶的清洗和水样的采集 参考 USEPA 1631 方法。

② 水样的保存 采集到的样品装入采样瓶，用双层保鲜袋装好，带回实验室保存在 0~4℃ 冰箱中，且一定要在 24h 内在 60mL 水样中加 3mL 经亚沸蒸馏的浓 HNO₃，28d 内进行分析，避免汞的损失和形态转化。

③ 水样中汞的预富集 高纯氮气经金管除汞后，以 350~400mL/min 的速率通入气泡瓶约 30min，Hg⁰ 被全部吹出，再经 Soda-lime 除去水分后预富集到金管上，利用两次金汞齐-冷原子荧光法进行测定。溶解气态汞预富集在野外进行，其空白测定分实验室空白和野外空白两部分。实验室空白测定是在 500mL 气泡瓶中加入 300mL 超纯水，对其中的溶解气态汞进行预富集，再进行测定。野外空白是现场测定完一个水样后，继续通气 30min 所得汞含量。每个气泡瓶测定一组野外空白。溶解气态汞预富集取样要迅速、准确，测定时不加任何试剂。样品采集到气泡瓶进行预富集时，要避免光。富集了汞的金管做好标记，带回实验室，24h 内测定。活性汞测定在实验室进行，取 50mL 超纯水加入到 250mL 气泡瓶中，再加 2.5mL 优级纯 HNO₃ 和 1mL SnCl₂，通以 350~400mL/min 高纯氮气 30min，测定每个气泡瓶的空白。当系统空白很低时方可加入水样进行测定。水样测定时需在 10mL 水样中加 0.5mL HNO₃、0.12mL SnCl₂，确保反应进行彻底。活性汞的测定一般需要 10mL 水样。

总汞空白测定与活性汞相同，但测定前 24h 每 10mL 水样加 0.05mL BrCl，室温下放置约 24h，将水样中所有形态的汞氧化成

Hg^{2+} ，加入 0.02mL $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 将其中游离态的卤素除掉。

④ 汞的仪器分析测定 根据二次汞齐法-冷原子荧光检测原理，不同形态的汞预富集在金管上后，在样品管及分析管加热两次，气态 Hg^0 进入测汞仪转化为荧光信号，积分仪根据荧光信号强弱计算出峰高及峰面积，然后根据仪器工作标准曲线计算出含汞量。

(4) 水样汞分析过程中产生的干扰及其解决方法

① 实验器皿的汞污染去除 超纯水清洗气泡瓶和移液管，在 50%(φ) HNO_3 中煮沸约 2h，取出冷却后，再用超纯水冲洗至少 3 次，立即测定空白后使用。其他器皿和试剂参考 US Method 1631 方法严格进行污染的消除。

② 实验室内及操作过程中汞污染的去除 空气中颗粒物通常可能吸附汞，一旦溶入被测溶液或试剂，或者吸附到器皿壁就会影响测定结果。因此，工作台和地面要保持清洁，室内不能大量存放金属汞或汞的化合物及其溶液，测汞仪排出的废气用活性炭吸附，并使用空调调节室内空气。操作过程中要戴一次性手套。使用的实验用品妥善存放，避免二次污染或试剂和器皿的交叉污染。

(5) 测汞仪的标准工作曲线 采用 Tekran 2505 自动汞源提供标准汞蒸气，以校正 Tekran 2500 冷原子荧光测汞仪。以所得峰面积和汞含量作标准工作曲线，线性相关系数为 $r=0.9996$ ，线性方程及范围为 $y=2404.5x+1475$ ， x 值范围为 0~500pg。

14. 连续化学浸提法测定煤中痕量汞的形态^[30]

应用连续化学浸提法对煤进行四次浸提，根据不同形态汞的溶解度，将煤中汞分为可交换态、硫化物结合态、有机物结合态和残渣态，汞在煤中主要以硫化物结合态和残渣态存在，不同煤种中汞的各种形态的含量分布是不同的，将煤按不同密度分级后，分别测定各级煤粉中汞含量。

(1) 仪器 SYG-I 型测汞仪，Trace Scan 等离子体发射光谱仪，HY-4/KS 型调速多用康氏振荡器，电热恒温水浴锅，LG10-

2-4A 型离心机。

(2) 试剂 采用的所有试剂均为优级纯或分析纯, 水为二次蒸馏水。玻璃及塑料器皿均在体积比为 1 : 1 的 HNO_3 中浸泡过夜, 二次蒸馏水冲洗干净后备用。

(3) 煤中汞的总量测定 将煤样用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ 湿法消化, 用冷原子吸收法测定汞。在测定各样品时, 同时测定标准参考物质煤飞灰 82201 (中国科学院生态环境研究中心) 中有关元素含量, 以检验分析结果的可靠性, 结果满意。

(4) 煤中汞的形态逐级分离 煤样在 100°C 条件下烘干 1h, 准确称取一定量 (根据测定仪器的检出限和煤中汞总量的不同, 汞取 0.1g) 的粒径为 200 目的煤样于聚乙烯离心管中, 加入 15mL 提取液, 振荡离心后, 分别测定上清液中的汞含量, 残余物用 8mL 二次蒸馏水漂洗、离心, 将再次得到的上清液弃掉, 残余物用于测定下一个形态的汞。同时对样品中元素总量进行测定, 以验证形态分离数据的合理性。浸提溶剂和振荡时间等具体操作如下。

① 可交换态 1mol/L MgCl_2 溶液 15mL, 室温振荡 4h, 4000r/min 转速离心 10min, 取上清液测定。

② 硫化物结合态 加入体积比为 1 : 7 的 HNO_3 15mL, 混匀后放入 100°C 水浴中加热约 0.5h, 间歇振荡, 4000r/min 转速离心 10min, 取上清液测定。

③ 有机物结合态 加入 H_2O 10mL, 以稀硝酸调节 pH 值为 2, 加入质量分数为 30% 的 H_2O_2 5mL, 混匀后放入 $80\sim 85^\circ\text{C}$ 水浴中加热约 5h, 间歇振荡, 然后以 4000r/min 的转速离心 10min, 取上清液测定。

④ 残渣态 同煤中汞总量的测定。

第三节 铬的化学形态分析

一、铬的化学形态及其毒性

铬的元素符号为 Cr, 在元素周期表中是 VI B 族元素, 在地壳

中的平均含量为 $0.010\% \sim 0.011\%$ ，分布广泛。工业上主要用于制造各种优质合金，也广泛用于皮革、印染、电镀等工业，受腐蚀后以各种排放液进入环境。铬有多种价态，最常见的是三价和六价。研究表明，铬表现为必需元素还是有害元素，其价态起决定性作用。三价铬是人体必需的微量元素，是正常糖脂代谢所不可缺少的，缺铬会引起动脉硬化等多种疾病。六价铬由于其氧化性和对皮肤的高渗透性，毒害很大，被确认有致癌作用。铬形态分布也影响铬在环境中的迁移转化规律。因此铬的形态分析在环境科学、生命科学、生理医学等方面都有重要的意义。

Cr(VI) 在热力学上是一个较稳定的价态， Cr(III) 在动力学上较稳定，它们在天然条件下可以相互转化。因此铬的形态分析比测定总铬要困难得多。目前，铬形态分析一般包括 Cr(VI) 和 Cr(III) 以及有机铬的分析，方法主要有原子光谱、分子光谱、原子荧光、电化学、色谱法及质谱法等。已有一些综述性文章^[3133]对铬的形态分析进行总结，如环境中铬形态分析方法、GFAAS 分析现状、光度法分析进展，也有讨论了铬的化学及分析中的问题。下文以国内报道文章为主，总结了近年来铬形态分析方法。

二、铬的化学形态分析方法

1. 离子交换-活性炭富集-偶氮胂Ⅲ(ASA Ⅲ)光度法测定水样中铬的形态^[34]

采用 717 型强碱性阴离子交换树脂分离、活性炭富集与偶氮胂Ⅲ光度法相结合，研究铬形态的分离及测定。用此法可测定茶汤及河水中铬的总量、悬浮态、溶解态、无机态、有机态、 Cr(III) 和 Cr(VI) 。

(1) 主要仪器 721 型分光光度计；UV-120 紫外分光光度计；ZD-2 型酸度计。

(2) 主要试剂 Cr(III) 标准液 (1mg/mL)：用 $\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制； Cr(VI) 标准液 (1mg/mL)：用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 配制；使用时按需要逐级稀释； 0.05% ASA Ⅲ 溶液； 5% 盐酸羟胺溶液； $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{-HCl}$ 缓冲液 ($\text{pH}2.8$)；所用试剂为分析纯或优级纯；

水为二次蒸馏水或石英亚沸蒸馏水。

717 型强碱性阴离子交换树脂 (AER) 柱: 由 $8\text{mm} \times 18\text{mm}$ 带尖嘴玻璃管装入 0.2g $50 \sim 100$ 目树脂 (预先用 HCl 和 NaOH 处理, 再用水洗涤至中性)。

(3) 样品 制备茶汤的茶叶为市售花茶, 在 80°C 烘箱中烘烤至恒重后, 冷却, 贮于保干器中备用; 河水采集后贮于 PTFE 塑料瓶中, 3d 内分析。

(4) 茶汤的制备 称取数份干燥后的茶叶 $15 \sim 20\text{g}$ 分别置于 500mL 浸取瓶中, 各加入 300mL 沸水, 在 95°C 水浴中保温 15min , 迅速冷至室温, 静置后用倾泻法倾出清液, 制得第一次浸泡液, 再用同法制备第二次浸泡液, 合并两次浸泡液, 即为实验用茶汤。

(5) AER 分离 取一定体积的样品溶液, 用 HCl 和 NaOH 调节 pH 值为 $4 \sim 6$, 转入 AER 柱中, 控制流速 $1 \sim 2\text{mL}/\text{min}$, 使 $\text{Cr}(\text{VI})$ 充分吸附, 再用 $\text{pH} 4 \sim 6$ 的 HCl 溶液洗涤 AER 柱, 然后用 $6\text{mol}/\text{L}$ HNO_3 洗脱吸附的 $\text{Cr}(\text{VI})$, 定容后备用。

(6) ASA III 光度法测定 取一定量的含 $\text{Cr}(\text{VI})$ 洗脱液于 25mL 比色管中, 分别加入 5% 盐酸羟胺溶液 1.0mL 、 0.05% ASA III 溶液 2.0mL 、 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{-HCl}$ 缓冲溶液 2.5mL , 用水稀至刻度, 摇匀, 于 100°C 水浴中加热 10min , 冷却后用 1cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 600nm 处测定吸光度。

2. 二安替比林邻溴苯基甲烷光度法测定环境水样中的 $\text{Cr}(\text{III})$ 及 $\text{Cr}(\text{VI})$ ^[35]

在磷酸介质中, $\text{Mn}(\text{II})$ 和吐温 20 协同作用下, 二安替比林邻溴苯基甲烷 (DAoBM) 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 生成橙色产物, $\lambda_{\text{max}} = 480\text{nm}$, $\epsilon = 9.19 \times 10^5 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, $\text{Cr}(\text{VI})$ 含量在每 50mL $0 \sim 3.0\mu\text{g}$ 内符合比尔定律。结合离子交换分离, 该方法可用于环境水样中 $\text{Cr}(\text{III})$ 及 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的分析。

(1) 试剂的合成 参照相关方法, 在小烧杯中将 3.76g 安替比林和 1.2mL 邻溴苯甲醛 (相对密度为 1.597) 加少量水混匀, 加

10mL 浓盐酸, 在 60℃ 水浴中加热 1.5h 后, 将反应液倒入烧杯中, 加 450mL 水稀释, 用浓氨水调 pH 值到中性, 抽滤, 沉淀用盐酸 (1+9) 重结晶, 小心烘干得白色粉末状产品, 熔点 112~113℃, 分析证明, 产物为 DAoBM。

(2) 仪器 722 型分光光度计, 1cm 比色皿; 732 型阳离子交换树脂, 按常规处理后装柱。

(3) 试剂 铬(Ⅲ)标准溶液: 用基准 Cr_2O_3 配成含 Cr(Ⅲ) 1.0g/L 储备液, 使用时稀释成所需浓度的标准工作溶液。铬(Ⅵ)标准溶液: 用基准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 按常规方法配成含 Cr(Ⅵ) 1.0g/L 储备液, 使用时稀释成所需浓度的标准工作液。0.2% DAoBM 溶液: 用 95% 乙醇配制。 H_3PO_4 (2+1)。6g/L Mn(Ⅱ) 水溶液: 用 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配制。1% 吐温 20 水溶液 (放置一周后使用)。

(4) 实验方法 吸取 Cr(Ⅵ) 1.0 μg 于 50mL 比色管中, 依次加入 3mL H_3PO_4 (2+1)、3mL 6g/L Mn(Ⅱ) 溶液、2mL 1% 吐温 20 和 2mL 0.2% DAoBM 溶液, 摇匀, 沸水浴加热 20min, 流水冷却, 定容, 于 480nm 处, 用 1cm 的比色皿, 以试剂空白为参比, 测定吸光度。

3. 流动注射-分光光度分析鉴别铬的化学形态^[36]

用 FI-SP 方法可连续分析水中 Cr(Ⅵ) 和 T-Cr, Cr(Ⅵ) 直接用二苯碳酰二肼试剂显色测定; T-Cr 在 PbO_2 柱氧化 Cr(Ⅲ) 后显色测定, 测定 Cr 的浓度范围是 0.05~3.0mg/L, 进样频率为 Cr(Ⅵ) 每小时 200 个、T-Cr 每小时 120 个, 最低检出浓度 0.02mg/L。

(1) 仪器 自组装流动注射分析器, 用 721 型分光光度计检测, XWI-100 型台式记录仪记录。

(2) 试剂 试剂溶液: 0.120g 二苯碳酰二肼溶于 30mL 乙醇, 用水稀释后加入 3.0mL 浓硫酸, 混匀, 将总体积调至 300mL。铬(Ⅵ)储备液: 将 0.7070g 重铬酸钾溶于水, 移入 250mL 容量瓶, 稀释至标线, 此溶液铬含量为 1.0mg/mL, 将此溶液稀释至适当浓度作为工作液。铬(Ⅲ)储备液: 将 0.7070g 重铬酸钾溶于水并用硫酸酸化, 在加热条件下滴加乙醇至溶液变成蓝绿色并稍过

量,继续加热逐出过量乙醇后移入 250mL 容量瓶,稀释至标线,溶液含铬量为 1.0mg/mL,适当稀释可作为工作液。 PbO_2 氧化柱:将定量滤纸用水浸泡并捣碎成为纸浆,加入 PbO_2 粉末充分搅拌,将混有 PbO_2 的纸浆装入 $\phi 5\text{mm}$ 玻璃管,做成长 8.5cm 柱床,两端用小团玻璃毛填充,以防固体颗粒流出。实验所用试剂均为分析纯。水为去离子水。

(3) 操作步骤 连接好流路,启动输液泵使体系内形成液流。将三通阀置于 $\text{Cr}(\text{VI})$ 进样侧,待采样环充满试样后,搬动进样阀使试样注入试剂流,试液混合后进入流动液池,用光度计在波长 540nm 处测量试样带的光吸收,由记录器记录峰讯号。

用标准 $\text{Cr}(\text{VI})$ 系列溶液绘制检出线作为定量依据,测定 $\text{Cr}(\text{VI})$ 时可将试样送入氧化柱,进行预先氧化;将三通阀 T_1 、 T_2 调至 $\text{Cr}(\text{III})$ 进样侧,按上述方法测定可得 T-Cr 的峰讯号,二次测量中试样分散度相同,T-Cr 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 可用同一检出线定量;为提高进样速率,流路中设两支氧化柱,可交替使用。

4. 固氮蓝藻分离富集-石墨炉原子吸收光谱法测定痕量 $\text{Cr}(\text{VI})/\text{Cr}(\text{III})$ ^[37]

用固氮蓝藻分离富集 $\text{Cr}(\text{VI})/(\text{III})$,然后用石墨炉原子吸收光谱法测定。结果表明该方法对 10mL 试样,测定 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的检测限为 $0.1\mu\text{g/L}$ 、变异系数为 3.2%,在 $0\sim 45\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系好;测定 $\text{Cr}(\text{III})$ 的检测限为 $0.3\mu\text{g/L}$ 、变异系数为 3.7%,在 $0\sim 40\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系好。方法选择性高、富集率高,可测定矿泉水、海水及自来水中的铬。

(1) 仪器 日立 180-80 型偏振塞曼原子吸收分光光度计,日立铬空心阴极灯,磁力搅拌器,DF-801 型 pH/mV 计,LD5-2A 型离心机;UV-120-02 型分光光度计。

(2) 试剂 硝酸、盐酸、氨水、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 及 $\text{Cr}(\text{III})$ 试剂为优级纯,其余试剂均为分析纯,二次蒸水,二苯卡巴肼(丙酮溶液)。

(3) 测量条件 分析线波长 359.3nm,灯电流 7.5mA,狭缝 1.3nm,氢气流速 200mL/min,干燥温度 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 30s,灰化温

度 1500℃ 30s, 原子化温度 2700℃ 7s; 清除温度 2800℃ 3s, 进样体积 10 μ L。

(4) 实验方法 称取经烘干并研成 160 目的固氮蓝藻 6mg, 用 5mL 1% 盐酸浸泡 10min, 离心分离。再用 10mL 二次蒸馏水浸洗两次, 离心分离待用。

10mL 试液加 6mg 藻, 调 pH 值至 3.5, 搅拌 10min, 离心。上层清液移入另一离心管内, 沉积物用少量二次蒸馏水洗两次, 洗液与上层清液合并留作富集 Cr(Ⅲ)。加 2mL 0.5% 硝酸于沉积物中, 搅拌 2min 制成悬浮液测定 Cr(VI)。

调节上述所得上层清液 pH 值为 0.7, 加 0.1mL 0.1% 二苯卡巴肼, 搅拌 10min, 加 6mg 藻, 调 pH 值至 2.6, 搅拌 10min, 离心, 沉积物按上述方法制成悬浮液测定 Cr(Ⅲ), 同时做空白试验。分离富集三个样品只需 40min, 方法简便, 时效高。

5. 痕量铬的吸附溶出伏安法测定及其形态分析^[38]

利用 Cr³⁺-PAR[4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚]配合物的吸附伏安特性, 建立了痕量 Cr³⁺ 的吸附溶出伏安测定方法。可用于湖水中铬的主要形态的分离和测定。

(1) 仪器 MP-1 溶出分析仪, 配有 JM-01 悬汞电极等三电极系统; XJP-821(B) 极谱仪, pH-25C 型酸度计; 833 笔录式极谱仪。

(2) 试剂 PAR 溶液: 配制浓度为 4.5mmol/L 乙醇溶液, 使用时, 按需要稀释。HAc-NaAc 缓冲液: HAc-NaAc 的总浓度为 2mol/L, pH=5.1。Cr³⁺ 标准溶液: 以 Cr₂(SO₄)₃·6H₂O 配制 Cr³⁺ 浓度为 1mg/mL 的储备液, 使用时逐级稀释。实验用试剂均为分析纯或优级纯。实验用水为二次蒸馏水再经亚沸蒸馏。

(3) 水样的采集 以聚乙烯塑料壶(或瓶)为采样器。采样前, 以 0.1mol/L HNO₃ 浸泡采样器 2d 后, 用蒸馏水及两次蒸馏水洗净。

(4) 试验方法 取一定量 Cr³⁺ 标准溶液(或试样溶液)于 50mL 容量瓶中, 顺序加入一定量上述缓冲溶液、2mL PAR 乙醇

溶液,以水稀释至 40mL 左右,在沸水浴中加热 30min 以上,冷却,以水稀至刻度,摇匀,倒入 50mL 烧杯中,在 MP-1 溶出分析仪上,于 -0.45V 搅拌富集 2min,停止搅拌,静置 30s,以 100mV/s 的扫描速度,在 $-0.45\sim-0.95\text{V}$ 间进行阴极线性扫描。其一阶导数峰峰电位为 -0.69V ,二阶导数峰峰电位为 -0.73V 。

6. 离子浮选石墨炉原子吸收光谱法测定水中痕量 $\text{Cr}(\text{VI})/\text{Cr}(\text{III})$ ^[39]

以二苯卡巴肼(DPCI)和十二烷基硫酸钠(SLS)为浮选剂分离浓缩 $\text{Cr}(\text{VI})$,建立了水中痕量铬的形态分析方法。该方法检测限 $0.03\mu\text{g/L}$,变异系数小于 4%,可用于水中痕量 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$ 的测定。

(1) 仪器 日立 180-80 原子吸收分光光度计;铬空心阴极灯;056 型双笔记录仪;浮选池。

(2) 试剂 $\text{Cr}(\text{VI})$ 标准溶液 1mg/mL ; $\text{Cr}(\text{III})$ 标准溶液 1mg/mL ;二苯卡巴肼丙酮溶液 1%;十二烷基硫酸钠溶液 4%;过硫酸钾溶液 0.6%;二次蒸馏水。

(3) 石墨炉原子吸收光谱测量条件 分析线波长 357.9nm ;狭缝 1.3nm ;灯电流 7.5mA ;干燥温度和时间 $80\sim120^\circ\text{C}$ 30s;灰化温度和时间 700°C 30s;原子化温度和时间 2700°C 7s;净化温度 2800°C 3s;氩气流量 100mL/min ,原子化停气;进样量 $10\mu\text{L}$;热解涂层石墨管;Zeeman 效应扣背景测量峰高;用光控装置控制石墨炉温度。

(4) 实验方法 200mL 水样[含 $0.20\mu\text{g}$ $\text{Cr}(\text{VI})$]依次加入 HCl (1:1)7.5mL,二苯卡巴肼 2mL,搅拌 5min。加十二烷基硫酸钠 1.5mL,将溶液转入浮选池中,通入氮气流速为 $30\sim50\text{mL/min}$ 进行浮选。收集液面上的泡沫与浮渣,加 3mL 无水乙醇消泡,用水定容 10mL 待测。

7. 流动注射在线分离富集-火焰原子吸收光谱法用于 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的形态分析^[4042]

在单阀流动注射系统中,分别以串联在阀体流路中的阴、阳离

子交换树脂微型柱分离富集,两种洗脱剂逆向洗脱,可实现 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)的在线分离富集和火焰原子吸收光谱法同时测定。当富集 2min 时,分析速度为 18 样/h,测定 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)的特征浓度分别为 $10.12\mu\text{g/L}$ 和 $14.43\mu\text{g/L}$ (1%吸收),线性范围分别为 $0\sim 10\mu\text{g/mL}$ 和 $0\sim 15\mu\text{g/mL}$,对浓度分别为 $1\mu\text{g/mL}$ 的 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)测定的相对标准偏差分别为 1.62%和 3.94%。该法应用于实际水样分析,加标回收率在 90.9%~104.5%之间。

(1) 主要试剂 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)分别用分析纯的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 K_2CrO_4 配成 1g/L 的储备液;分析纯 NH_4NO_3 、浓 HNO_3 和抗坏血酸,二次蒸馏的亚沸高纯水。

(2) 仪器 WFX-1C 型原子吸收分光光度计,高性能铬空心阴极灯,仪器工作条件:分析波长 357.9nm ,光谱通带 0.4nm ,灯电流 3.0mA ,乙炔流量 1.6L/min ,空气流量 6.0mL/min ;3066 型水平台式划线记录仪,纸速 20mm/min ,IFIS-C 智能型流动注射仪。

(3) 微型柱的制备 732 型阳离子交换树脂(粒径 $0.3\sim 1.2\text{mm}$)和 717 型阴离子交换树脂(粒径 $0.3\sim 1.2\text{mm}$),用常规方法处理后,以 10%的 HAc 溶液浸泡 24h 后用去离子水洗至中性,分别填入两根长 40mm 、内径 2mm 的玻璃管中,然后用内径 0.5mm 的 PTFE 管联接到流路中。

(4) 实验方法 在流动注射仪阀体流路中联接两根分别装有阴、阳离子交换树脂的微型柱,将两种价态的铬一次性地分离富集在两个微型柱上,逆向同时洗脱后,洗脱液直接送到雾化器中用火焰原子吸收分光光度计测定,以延时管将出峰时间拉开。

8. 罗丹明 B- I_3^- 离子缔合物共振散射测定环境水样中的 Cr(Ⅵ)和 Cr(Ⅲ)^[43]

对磷酸介质中罗丹明 B 与 I_3^- 的离子缔合物的共振散射光谱的研究,确定了散射光强度与溶液中 Cr(Ⅵ)浓度的关系。提出了共振散射测定 Cr(Ⅵ)的方法,方法的检出限为 $2.2\mu\text{g/L}$,线性范围为 $10.0\sim 500\mu\text{g/L}$ 。结合离子交换分离法,可用于环境水样中铬的

形态分析。

(1) 主要仪器和试剂 日立 F-4500 荧光分光光度计。铬标准溶液：以基准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 试剂用水配制成浓度为 0.100g/L 的储备液，使用时用水逐级稀释。罗丹明 B 溶液： 0.005% (AR)。磷酸溶液： 10mol/L (用优级纯磷酸配制)。KI 溶液： 0.1mol/L (使用前配制并储存于棕色瓶中)。试验所用水均为亚沸蒸馏的二次水。

(2) 试验方法 移取一定量的 Cr(VI) 标准溶液于 50mL 容量瓶中，依次加入 1.0mL 罗丹明 B 溶液、 2.5mL KI 溶液、 5.5mL H_3PO_4 溶液，加水稀释至刻度。在室内自然光下放置 20min ，于 $\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{em}} = 420\text{nm}$ 测定散射光强度，同时做试剂空白，以 $\Delta I (\Delta I = I - I_0)$ 对 Cr(VI) 的浓度进行定量分析。

(3) 样品分析 (环境水样测定) 所取水样低温密闭保存，第二天经过滤除去悬浮物、沉淀及油污后立即测定。取一定体积经过滤的水样，以流水方式通过强酸性阳离子交换树脂 (2.4mL/min)。使 Cr(III) 充分交换，吸取适量流出液按实验方法测定 Cr(VI) 。另取等体积的水样，加入 2mL 5% 过硫酸铵和少许浓 H_2SO_4 ，氧化 Cr(III) 为 Cr(VI) 后，煮沸赶尽多余过硫酸铵，冷却，定容到原体积，取适量水样按实验方法测定 Cr(总) ，用减量法计算 Cr(III) 的含量。

9. 纳米二氧化钛分离富集和 ICP-AES 测定水样中 $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}$ ^[44]

利用纳米 TiO_2 材料对 $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}$ 的吸附性能，将其用于水样中铬的形态分析。该法对 10mL 试样测定 Cr(VI) 和 Cr(III) 的检测限分别为 61ng/mL 和 45ng/mL ，其浓度在 $0.1 \sim 10\mu\text{g/mL}$ 范围内线性关系良好， 50 倍量的 Cr(VI) 对 Cr(III) 的检测不产生干扰。该法测定 Cr(VI) 和 Cr(III) 的相对标准偏差分别为 3.6% 和 4.2% ($c = 2.0\mu\text{g/mL}$, $n = 9$)，该法可用于测定矿泉水、湖水和自来水中铬的形态。

(1) 仪器装置及主要工作条件 WPG-100 型一米光栅光谱仪，光栅刻线 1200 条/ mm ，闪耀波长 290nm ，中心波长 280nm ； 2kW

高频等离子体发生器,板压 3.8kV,阳极电流 0.72A,栅极电流 80mA,常规石英炬管,同轴型气动雾化器,双层玻璃雾化室,氩气冷却气 16L/min,载气压力 1.2kg/cm²,溶液提升量 0.6mL/min,狭缝宽度 20mm,观察高度为负载线圈上方 10mm;天津紫外 I 型干板,曝光时间 60s;Zeiss G II 型测微光度计,S 标尺,分析线 283.5nm;Mettler Toledo 320-S pH 计;800 型离心沉淀器。

(2) 试剂和标准溶液 Cr(Ⅲ)储备液 (1g/L) 由 CrCl₃·6H₂O 配制;Cr(VI)储备液 (1g/L) 由 K₂Cr₂O₇ 配制;标准溶液系列由 1g/L 的储备液逐级稀释而成;盐酸、氨水均为分析纯,二次去离子水用于全部实验;纳米 TiO₂ 材料的粒径为 10~100nm,湖水用 0.45μm 滤膜过滤。

(3) 实验方法 在 10mL 具塞比色管中加入一定量的 Cr(VI) 和 Cr(Ⅲ)混合溶液,用 NH₃·H₂O 和 HCl 调节 pH 值至 6.5,称取 100mg 的纳米 TiO₂ 固体加入其中,振荡 10min,静置 30min 后离心,移取上层清液用 ICP-AES 测定 Cr(VI)的含量;沉积物用少量二次水洗涤两次,加入 10mL 2mol/L 的 HCl,振荡 15min,静置 30min 后离心,取上层清液用 ICP-AES 测定 Cr(Ⅲ)的含量。

10. 流动注射离子交换分离-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中可交换态 Cr(Ⅲ)和 Cr(VI)^[45]

用流动注射离子交换分离,石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中可交换态 Cr(Ⅲ)和 Cr(VI),分析速度为 20 样/h,Cr(Ⅲ)和 Cr(VI)的检出限 (3σ) 分别为 24pg 和 4.0pg,相对标准偏差 (n=10) 分别为 4.7%和 5.9%。

(1) 仪器装置及工作条件 WFX-110 型原子吸收分光光度计,工作条件为:波长 357.9nm,光谱通带 0.4nm,灯电流 2.5mA,测量时间 4s,干燥温度 100℃ 1s,灰化温度 800℃ 20s,原子化温度 2500℃ 4s,净化温度 2800℃ 2s;自制 JTY-1B 型流动注射多功能溶液自动处理系统。

(2) 主要试剂 Cr(VI)标准储备液 (1.0mg/mL, ρ): 用在

105℃烘干 1h 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 配制, 工作溶液由储备液逐级稀释制得; $\text{Cr}(\text{III})$ 标准储备液 (1.0mg/mL), 工作溶液由储备液逐级稀释制得。717 型阴离子交换树脂: 将树脂研磨至 60~80 目, 处理成 Cl^- 型, 水洗至中性, 装入自制锥形交换柱; 0.3mol/L NH_4Ac 溶液: 用 NH_4Ac 溶解于水配制。 25g/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液: 用 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于水配制。 HNO_3 (1+4) 溶液: 由经优级纯硝酸提纯后的高纯 HNO_3 配制。除硝酸外, 其他试剂均为分析纯, 溶液均由二次蒸馏水配制。

(3) 样品处理 称取 1g 土壤样品于 50mL 离心管中, 加入 10mL 0.3mol/L NH_4Ac 溶液, 在恒温 40℃ 的条件下电动搅拌 2h, 然后离心分离 30min, 用滴管吸出上层清液, 用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 定容至 25mL, 待测。

(4) 实验方法 准确移取 10mL 提取液, 用 HCl 调节 pH 值约为 4, 流动注射离子交换分离 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 。由于 $\text{Cr}(\text{III})$ 不被吸附, 可直接测定流出液中 $\text{Cr}(\text{III})$ 的浓度。 $\text{Cr}(\text{VI})$ 用 HNO_3 (1+4) 洗脱后离线测定。另取 10mL 提取液, 直接测定总铬。总铬和 $\text{Cr}(\text{III})$ 的测定液中均加入 1mL 25g/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液作基体改进剂。

11. 水中铬形态的石墨炉原子吸收分析——双颗粒树脂法^[46]

用颗粒树脂从水中分离 $\text{Cr}(\text{VI})$, 用石墨炉原子吸收 (GFAAS) 法进行水中铬的形态分析。在加热搅拌条件下, 用 717 阴离子交换树脂颗粒从水中定量分离 $\text{Cr}(\text{VI})$, $\text{Cr}(\text{III})$ 不滞留在树脂上。树脂颗粒直接进入石墨管中进行原子吸收测定。水中总 Cr 用石墨炉原子吸收法直接测定。水样中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和总 Cr 的检出限分别为 $0.01\mu\text{g/L}$ 和 $0.2\mu\text{g/L}$, 精密度分别为 3.77% 和 2.64%。对于饮用水和河水, $\text{Cr}(\text{VI})$ 和总 Cr 的回收率为 91.0%~108%。

(1) 试剂 20~30 目 717 阴离子交换树脂; 732 阳离子交换树脂; $\text{Cr}(\text{VI})$ 储备液 (1mg/mL); $\text{Cr}(\text{III})$ 储备液 (1mg/mL); HCl 、 NaOH 均为优级纯。

(2) 仪器 ApZ-1 型塞曼效应原子吸收分光光度计, 78HW-1

型恒温磁力搅拌器，热解石墨管。

(3) 主要工作条件 波长 357.9nm，狭缝 0.4nm，灯电流 8mA，磁场强度 1T，负高压 320V，载气 (Ar) 200mL/min。石墨炉升温程序见表 5-2。

表 5-2 石墨炉升温程序

项 目	干 燥	灰 化	原 子 化	空 烧
电流(A)	45	160	320	320
斜坡(s)	20	10	0	0
保持(s)	10	20	6	2

(4) 操作步骤 将 6 颗树脂置于 5mL 三角瓶中，移取 2mL pH3~3.5 的水样，放入一个小磁子，在磁力搅拌器上水浴 70~80℃ 搅拌 15~20min。取出树脂，用滤纸吸干表面溶液。测定时，用少量去离子水浸湿树脂，将微量进样器的塑料吸嘴截去一小段，吸取两颗树脂，注入石墨管中，测量 Cr(VI) 的原子吸收峰面积。河水中总 Cr 量用石墨炉原子吸收法直接测定，进样量为 20μL。

12. 用卡尔曼滤波-分光光度法测定无机铬的形态^[47]

利用卡尔曼滤波技术和二溴苯基荧光酮-溴化十六烷基三甲基胺-乙醇分光光度测定体系同时对 Cr(III) 和 Cr(VI) 进行测定。Cr(III) 的表观摩尔吸光系数为 $1.96 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ，线性范围为 $0 \sim 4.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ，线性回归方程 $A = -1.27 \times 10^{-2} + 2.09 \times 10^5 c$ ，相关系数 $r = 0.9988$ ；Cr(VI) 的表观摩尔吸光系数为 $4.16 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ，线性范围为 $0 \sim 5.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ，线性回归方程 $A = 1.91 \times 10^{-2} + 4.08 \times 10^5 c$ ，相关系数 $r = 0.9994$ 。

(1) 仪器 岛津 UV-240 型紫外-可见分光光度计；pHS-3C 型精密酸度计；微型计算机。

(2) 试剂和标准溶液 铬(VI) 标准溶液：用分析纯重铬酸钾配制成 1.0g/L 标液，操作液为 2.0mg/L。铬(III) 标准溶液：用分析纯铬粉，盐酸溶解，蒸馏水稀释配成 1.0g/L 标液，操作液为 2.0mg/L。二溴苯基荧光酮 (DBPF)： $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 乙醇溶液。溴化十六烷基三甲基胺 (CTMAB)： $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 。醋酸-醋酸

钠(HAc-NaAc)缓冲溶液: pH 4.39。氟化钠(NaF)溶液: 2.0%; 乙二醇双(氨乙基醚)四乙酸(EGTA)溶液: 2.0%, 无水乙醇。所用试剂均为分析纯。

(3) 实验方法 取一定量铬溶液于 25mL 容量瓶中, 加入 10.0mL pH 4.39 的 HAc-NaAc 缓冲溶液, 2.00mL CTMAB 溶液, 2.00mL DBPF 溶液, 摇匀。80℃水浴中加热 20min, 取出冷却, 加入一定量的无水乙醇。蒸馏水定容, 摇匀。以试剂为参比。用 1cm 比色皿在 520~620nm 范围内每隔 0.5nm 取一测试点, 将所得吸光度值输入微型计算机, 进行卡尔曼滤波程序处理。

13. 在线还原富集-导数火焰原子吸收光谱法测定环境水样中 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)的形态^[48]

采用单阀双阳离子交换树脂微柱并联, 可设计双路采样逆向洗脱在线分离富集系统, 该系统与原子吸收导数测量技术相结合, 可实现在线分离富集-导数火焰原子吸收光谱法同时测定水中 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ), 导数仪用 2mV/min 档位, 富集 1min 时, 分析速度为 60 样/h, 测定 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)的特征浓度分别为 0.448μg/L 和 0.793μg/L(相当于 1%导数吸收度), 线性范围分别为 0~90μg/L 和 0~180μg/L; 对浓度分别为 10、20μg/L Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)测定的相对标准偏差分别为 2.85%和 2.85%; 检出限分别为 0.855 和 1.71μg/L; 该法对实际水样加标回收率在 94.7%~104%之间。

(1) 仪器及最佳测定条件 WFX-IF2 型原子吸收分光光度计; 十滚四通道蠕动泵及八通阀; 3066 型台式自动平衡记录仪, 自制 HD-1 导数仪。微型富集柱: 25cm×3.0mm, 内充粒径 0.154~0.13mm 的 732 型阳离子交换树脂。仪器的最佳工作条件为: 波长 357.9nm, 狭缝 0.3nm, 灯电流 7.5mA, 燃烧器高度 10mm, 乙炔流量 1.2L/min, 空气流量 5.0L/min。

(2) 试剂和标准溶液 Cr(Ⅵ)、Cr(Ⅲ)标准液: 用重铬酸钾和硝酸铬按常规方法分别配制成 1000.0mg/L 铬标准储备液, 取此标准储备液用水稀释成 25.0mg/L 的铬标准工作液。

(3) 分析方法 根据样品含量确定富集时间, A 柱直接采样

富集 $\text{Cr}(\text{III})$ ，B 柱采集经盐酸羟胺在线还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 成 $\text{Cr}(\text{III})$ 后样品中的无机总铬，然后分别测定 A、B 柱洗脱的导数吸收峰，根据二者的导数吸收峰高求得 $\text{Cr}(\text{III})$ 和总 Cr 浓度，进而计算出 $\text{Cr}(\text{VI})$ 含量。

(4) 计算方法 测定火焰中待测原子通过光束的变化率，记录的导数原子吸收信号上下峰之间的距离即导数吸收峰与待测元素的浓度成正比，据此计算含量。

14. 用通用 X 射线荧光光谱仪进行铬的形态分析^[49]

用通用 X 射线荧光光谱仪和一套自行设计的谱分析程序对一些含铬物质的 K_β 发射谱进行了形态分析。谱强度数据经过处理后，得到了谱形和谱峰参数（峰位、峰高、半峰宽和非对称因子等）和形态之间的一些定性、定量关系。并利用所得出的规律分析了化学镀铬层和不锈钢中的铬元素的形态分布，分析结果的相对误差在 10% 以内。

(1) 仪器及测量条件 日本理学 3080E1 型 X 射线荧光光谱仪，测量谱线为 $\text{Cr } K_\beta$ ，测量条件表 5-3。

表 5-3 X 射线荧光光谱仪测量条件

端窗:Rh 靶	分析晶体:LiF(220)	PHA 窗宽:7~35
狭缝:细	准直器:1S/1S	探测器:SC
过滤器:无	激发条件:50kV,50mA	扫描范围:93°~95.1°
步长:0.01	计数时间:10s	温度:(36.5±0.5)℃(机内) (25±1)℃(室内)

(2) 试剂 所用试剂金属 Cr、 CrO_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 K_2CrO_4 、 $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 Ag_2CrO_4 、 PbCrO_4 、 Cr_2O_3 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯，不锈钢为英国标钢 18-8S. S464，Cr 总含量为 25.75%；铬镀层为钢片镀 Zn 后再化学镀 Cr 所得，Cr 总含量在 1% 左右。

(3) 试样制备 粉末试剂称取 6~8g，按 1/8 比例混以微晶纤维素，充分研磨混合均匀后，在油压机中压制成直径 35mm 厚约

3mm 的圆片作为试样。不锈钢样品, 用 100 号砂纸均匀打磨、酒精擦拭后作为试样。

(4) 谱数据处理 谱数据是在 FM-77 富士通计算机和 486 微机上处理的。具体过程为: 把由步进扫描方式收集到的谱强度数据输入计算机, 按 PEAK FIT 谱处理程序自动进行插值、平滑、扣除本底和归一化处理, 确定谱峰峰位及峰参数的初值。然后再用非线性最小二乘法, 采用非对称的高斯型和洛伦兹型混合函数进行谱峰拟合, 分解重叠峰求得各子峰的谱峰参数。最后再扣除主要图表线的峰尾的影响, 获得非图表线等一些强度弱的峰的真实谱形。

15. 离子交换分离、二苯碳酰二肼光度法测定水中铬的形态^[50]

以离子交换为主分离铬的各种形态, 结合二苯碳酰二肼光度法可测定水样中总铬、溶解态铬、颗粒态铬、六价态铬、无机态和有机态三价铬。可用于水样及药物中铬的形态分析, 水样加标回收率在 92%~97%, 药物分析结果与标示量相符。

(1) 仪器和主要试剂 PU-8800 分光光度计, TU-1221 分光光度计, pH-3C 型酸度计, 直管式玻璃交换柱 (内径 0.7cm, 长 10cm)。

732 型阳离子交换柱: 732 树脂装入交换柱, 树脂床高约 6cm, 处理成 Na^+ 型, 水洗至中性, 用前以所需 pH 值溶液平衡。201 型阴离子交换柱: 201 树脂装入交换柱, 树脂床高约 6cm, 处理成 SO_4^{2-} 型, 水洗至中性, 用前以所需 pH 值溶液平衡。微孔滤膜: 孔径 $0.45\mu\text{m}$, 直径 50mm; Cr(VI) 、 Cr(III) 标准溶液: 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 配制 $\rho(\text{Cr})=0.1\text{g/L}$ 水溶液, Cr(VI) 直接配制, 配制 Cr(III) 时用 H_2O_2 还原 Cr(VI) , 再赶 H_2O_2 , 用时逐级稀释为 $\rho(\text{Cr})=1\text{mg/L}$ 工作溶液; 二苯碳酰二肼溶液: $\rho(\text{DPC})=2\text{g/L}$ 含 $\varphi(\text{丙酮})=50\%$ 的水溶液 (现配)。 HNO_3 (高纯), 腐殖酸 (经提纯), 其他试剂为优级纯及分析纯。

(2) 离子交换分离 取一定量含铬标准溶液于 100mL 烧杯中,

加入一定量 0.02mol/L 的 H_2SO_4 和 0.03mol/L 的 NaOH 溶液至所需 pH 值, 立即以 1mL/min 流速通过 201 阴离子或 732 阳离子交换柱, 用 30mL 所需 pH 值溶液洗涤, 柱用 50mL 各自洗脱液洗脱, 分别用烧杯接取, 蒸至小体积。加 1mL 浓 HNO_3 处理两次, 加几滴 9mol/L H_2SO_4 加热冒烟后, 用 5mL 水提取, 此液为备测溶液。

(3) DPC 分光光度法测定铬 取一定量或经分离后含铬溶液于 100mL 烧杯中, 加 0.5mL 1mol/L H_2SO_4 溶液, 加水约 10mL , 加 2 滴 20g/L KMnO_4 使溶液呈红色, 煮沸 1min , 冷却, 加 1mL 1.5mol/L H_3PO_4 , 4mL 100g/L 尿素溶液, 摇匀后滴加 10g/L NaNO_2 溶液使红色刚退, 移入 25mL 比色管中, 加 1mL 2g/L DPC 溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放 15min 后在分光光度计上, 用 2cm 比色皿, 以试剂空白参比, 波长为 540nm , 测量吸光度。

(4) 工作曲线 取含 $0\mu\text{g}$, $2\mu\text{g}$, $4\mu\text{g}$, $\dots$, $10\mu\text{g}$ 铬的标准溶液于 100mL 烧杯中, 按上述步骤操作。

(5) 环境样品操作程序 如图 5-1 所示。

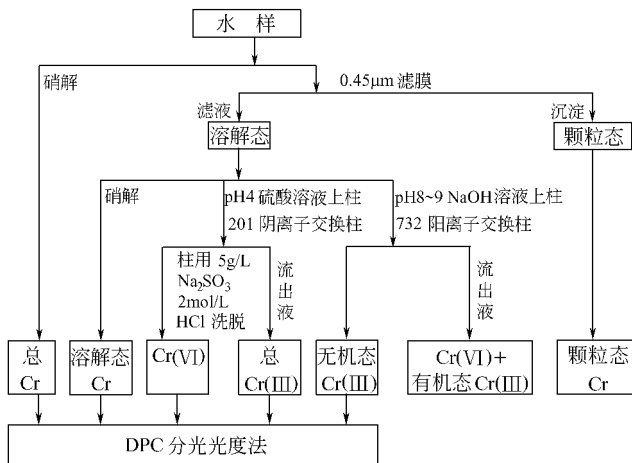


图 5-1 样品分析操作程序

第四节 铅的化学形态分析

一、铅的化学形态及其毒性

铅的元素符号为 Pb，是一种对人体有害的重金属元素。铅在工业生产中用途较广，并且铅在自然界中普遍存在，导致了铅的污染。由于铅在自然界中不断迁移、转化，并因其形态、价态的不同，各种铅化合物的毒性差异很大。例如作为广泛使用的汽油抗爆剂四烷基铅中的四甲基铅、四乙基铅是最主要的铅污染源，其在空气中的半衰期夏天分别为 10h 和 2h，冬天分别为 34h 和 8h。四烷基铅在自然界水系中也会降解成三烷基铅、二烷基铅，最终成为无机铅离子（一烷基铅极不稳定）；也可被人及动物吸入或吸收，在体液或组织中降解成三烷基铅，三烷基铅对哺乳动物的毒性最大，是无机铅离子的 10~100 倍。目前铅中毒的标准是血液中的铅含量为 $100\mu\text{g/L}$ ，所以痕量铅的形态分析（包括分子态、离子态、挥发态和溶解态）已成为环境分析化学领域的热点之一，各种技术层出不穷。

对铅的形态分析除了测定不同价态无机铅离子及其螯合物的浓度以外，主要指测定无机铅(Ⅱ)离子(Pb^{2+})，有机铅(Ⅱ)离子(如烷基铅离子)和有机铅(Ⅱ)分子(如烷基铅分子)等形式的浓度。因此要求分析技术有很高的灵敏度和专一性，在分析过程中须避免样品原有形态平衡的破坏，建立简便、快速、灵敏、准确的方法。

二、铅的化学形态分析方法

1. 用极谱法进行天然水中铅的形态分析^[51]

在 0.1mol/L NaOH 中使 Pb(Ⅱ)与四(4-三甲胺苯基)卟啉(TTMAPP)络合，在邻菲咯啉的催化下，以 0.4mol/L NH_4Cl 调节 pH 值至 9.0，利用 Pb-TTMAPP 络合吸附波并结合有效的前处理技术，可测定水中痕量铅，检测限达 2ng/g ，应用此法对天然水中自由铅离子、络合铅离子、铅的总量以及悬浮态铅进行测定，结

果令人满意。

(1) 仪器 XJP-821B 新极谱仪, JM-01 型悬汞电极。SJP-1A 型示波极谱仪, 三电极系统。

(2) 试剂 meso-四(4-三甲胺苯基)卟啉碘化物 (TTMAPP), 用二次蒸馏水配制成 1.0×10^{-3} mol/L 溶液备用; 邻菲咯啉溶液 (phen): 1.0×10^{-3} mol/L; 铅标准储备液: 1mg/mL, 以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 按照常规方法配制, 使用前逐级稀释。试剂均为分析纯, 用离子交换-二次重蒸水配制。

(3) 实验方法 取定量铅标准溶液于 10mL 比色管中, 依次加入 2.5mL 1.0×10^{-4} mol/L TTMAPP, 0.5mL 2mol/L NaOH, 1mL 1.0×10^{-3} mol/L phen, 以 1mL 4mol/L NH_4Cl 调 pH=9.0, 用水稀释至刻度, 摇匀, 溶液通氮除氧 10min 后, 进行极谱测定, Pb-TT-MAPP 的导数示波极谱波半波电位为 $E_{1/2} = -0.74\text{V}$ (vs. SCE)。

2. 气相色谱/石墨炉 (Ⅲ型) 原子吸收光谱联用及汽油中铅化学形态分析的研究^[52]

采用气相色谱/石墨炉 (Ⅲ型) 原子吸收光谱联用技术进行四乙基铅的形态分析, 最小检测量为 8.6×10^{-11} g, 相对标准偏差范围为 2.8%~11.1%, 回收率为 100.8%~111.4%。

(1) 仪器 GC/GAAS 由 2305 型气相色谱仪、岛津 610S 型原子吸收分光光度计、自行设计的连接部件及石墨管 (Ⅲ型) 组成。

(2) 试剂 四乙基铅、混合烷基铅 (英 OCEP 公司), 其余试剂均为分析纯。

(3) 实验条件 分离所用玻璃色谱柱长 1.5m, 内径 4mm, 内填 3% OV-1/60~80 目 Chromosorb WAW, 载气 Ar, 70mL/min, 柱温 140℃, 气化室温度 160℃。

原子吸收分光光度计: Pb 灯, 灯电流 8mA, 波长 217.0nm, 外气 Ar, 3L/min, 热解温度 500~700℃, 原子化温度 2000℃, 时间分别为 55s 和 70s。氘灯扣背景。

(4) 实验方法 开启并调节色谱/石墨炉 (Ⅲ型) 原子吸收光谱

联用装置的各有关部件至所需数据,待仪器稳定后用微量注射器进样。样品由色谱柱分离后,经联接部件进入石墨炉(Ⅲ型)原子化器,并于其中热解、原子化。所产生的信号由微机记录。

(5) 标准曲线 在上述条件下,用合成标准系列,以微量注射器准确移取所需进样量,平行进样 5 次,制得四乙基铅的标准曲线,其线性范围为 $0\sim 110\text{ng}$ 。

3. 气相色谱/石英炉(Ⅲ型)原子吸收光谱联用及烷基铅化学形态分析的研究^[53]

采用色谱/原子吸收光谱联用技术进行烷基铅的形态分析,结果显示,四乙基铅含量在 $0\sim 8\text{ng}$ 范围内,响应值和含量具有良好的线性关系。分析结果的相对标准差为 $3.3\%\sim 4.1\%$,回收率为 $94.6\%\sim 104.0\%$,最小检测量为 30pg 。

(1) 仪器 所用 GC/AAS 联用系统由 103 型气相色谱仪、岛津 610S 型原子吸收分光光度计、自行设计的连接部件及石英炉(Ⅲ型)原子化器组成。

(2) 工作条件 分离用玻璃色谱柱长 1.5m ,内径 4mm ,内填 4% OV-1/60 ~ 80 目 Chromosorb WAW;载气 H_2 , 80mL/min ,空气 40mL/min ;气化室温度 150°C ,柱温:起始温度为 50°C , 1min 后以 15°C/min 程序升温至 140°C ;Pb 空心阴极灯,灯电流 8mA ,波长 217.0nm ;石英炉炉温 $850\sim 950^\circ\text{C}$ 。

(3) 标准曲线 用合成标准系列制作四乙基铅含量与原子吸收检测器响应值间的线性关系。

4. 钨丝电沉积石墨炉原子吸收光谱法测定食品中不稳定态铅^[54]

用钨丝电沉积石墨炉原子吸收光谱法测定不稳定态铅的灵敏度比常规 CFAAS 法提高 80 倍,检出限为 $0.01\mu\text{g/L}$,变异系数 4.5% ,在 $0\sim 2.5\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系好,抗干扰强。可测定食品中不稳定态铅。

(1) 仪器 日立 180-80 型偏振塞曼原子吸收分光光度计,日立铅空心阴极灯, JW-2 型直流稳压电源, DF-801 型 pH/mV 计,

磁力搅拌器。

(2) 试剂 所有试剂均为分析纯；二次蒸馏水。

(3) 测量条件 分析线波长 283.3nm，灯电流 7.5mA，狭缝 1.3nm，氙气流速 200mL/min，原子化时停气，干燥温度 80~120℃ 30s，灰化温度 500℃ 30s，原子化温度 2200℃ 7s，清除温度 2400℃ 3s。

(4) 实验方法 用直径 0.30mm 的钨丝绕成直径为 0.36mm 的 4 匝螺旋圈（重 76mg，高度以置石墨杯中不挡光为宜），以它为阴极，铂电极为阳极构成电解池。电解液体积 10mL，调节溶液 pH 值和汞浓度，在固定搅拌速度下电解 30s。在不切断电源情况下将钨丝螺旋圈电极移出液面，为不破坏汞齐薄膜，采用 50mL 二次蒸馏水浸洗电极，滤纸吸干。放入石墨杯中，在上述测量条件下用原子吸收光谱法测定铅。

5. 用石墨炉原子吸收分光光度法分析不同粒径降尘中痕量金属元素 Pb 等的存在形态^[55]

用 Tessler 形态分类法和石墨炉原子吸收分光光度法可测定不同粒径降尘样品中痕量金属元素 Cu、Pb、Zn、Cr 的存在形态。

(1) 仪器 日立 180-80 型原子吸收分光光度计，日立 S-520 型扫描电镜，JEM-100CX II 型透射电镜，HJ-1 型电热搅拌器，800 型电动离心沉淀器，501 型超级恒温槽，LXJ-64-01 型离心机。

(2) 试剂 氯化镁，醋酸钠，盐酸羟胺，醋酸铵，硝酸，醋酸，高氯酸，氢氟酸，过氧化氢（3%）均为分析纯，实验用水为去离子水。

(3) 样品处理 采集的降尘样品在 80℃ 烘干 24h，然后用不同目数的分样筛筛分得不同粒径范围的降尘样品，1 级：<50μm，2 级：50~90μm，3 级：90~105μm，4 级：105~154μm，5 级：154~280μm。在整个样品采集和制备过程中应防止样品沾污。

(4) 样品处理 将降尘用顺序提取法把包含于其中的金属分成 5 种形态，即可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残渣晶格态。称取 3g 样品，按以下步骤处理。

① 可交换态 用 24mL 1mol/L MgCl_2 溶液 (pH7) 室温电磁搅拌提取 1h, 3000r/min 离心分离 30min, 取上清液分析。残渣用去离子水洗涤, 备下步提取用。

② 碳酸盐结合态 残渣用 24mL 1mol/L NaAc 溶液 (HAc 调 pH5) 室温电磁搅拌浸提 5h, 离心, 水洗, 残渣备下步提取用。

③ 铁锰氧化物结合态 残渣用 60mL 0.04mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 的 25% (φ)^① 醋酸溶液浸提 6h, 温度为 $(90 \pm 3)^\circ\text{C}$, 间断搅拌, 离心, 水洗, 残渣备下步提取用。

④ 有机结合态 残渣中加入 9mL 0.02mol/L HNO_3 和 15mL 30% H_2O_2 溶液 (用 HNO_3 调 pH2), 将混合物加热到 $(85 \pm 2)^\circ\text{C}$, 保持 2h, 间断搅拌, 再加入 9mL 30% H_2O_2 溶液, 用 HNO_3 调 pH2, 加热并搅拌, 维持温度 $(85 \pm 2)^\circ\text{C}$ 3h, 冷却后加入 15mL 3.2mol/L NH_4Ac 的 20% (φ) 硝酸溶液和 10mL 去离子水, 电磁搅拌 30min, 离心, 水洗, 残渣备下步使用。

⑤ 残渣晶格态 残渣中加入 27mL 氢氟酸、3mL 高氯酸, 加热至近干, 再加入 15mL 氢氟酸、1.5mL 高氯酸, 加热至冒白烟, 溶解残渣于 9mL 4mol/L HNO_3 中。

(5) 元素测定方法 Cu、Pb、Cr 因含量较低, 用石墨炉原子吸收法测定; Zn 因含量较高, 用火焰原子吸收法测定。为抵消基体效应和校正背景干扰, 所有样品溶液均采用标准加入、塞曼效应原子吸收法测定。

6. 用阳极溶出伏安法测定土壤中铅的含量及化学形态^[56]

(1) 仪器 79-1 型循环伏安仪; 石英电解池, 工作电极为悬汞电极, 辅助电极用铂丝电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极; pH5-3 型酸度计, 日立 180-80 原子吸收光谱仪。

(2) 试剂 硝酸铅、氯化钠、氢氧化钠 (均为 AR)、盐酸 (优级纯)、混合酸 (硝酸: 高氯酸 = 5: 1)、氢溴酸 (1: 4)。实验所用水均为石英亚沸蒸馏器重蒸馏水。

① (φ) 表示所示浓度为体积分数, 下同。

(3) 实验方法

① 铅在悬汞电极上的溶出电流 在含有一定量 Pb^{2+} 离子的 0.1mol/L NaCl 溶液中, 通 N_2 10min, 在 -0.8V 预电解 3min, 静置 30s 后, 使电位从 -0.8V (vs. Ag/AgCl) 向 -0.2V 扫描, 记录铅的溶出峰。峰电流与 Pb^{2+} 离子浓度成线性关系。

② 土壤中铅的含量测定 铅总量测定: 利用相关文献的溶样方法, 然后分别用 ASV 法和 AAS 法测定土壤中铅的总量。

不同状态铅含量测定: 准确称取三份土样, 分别加入一定体积的水 (内含 0.1mol/L NaCl 做支持电解质)、 0.1mol/L 盐酸和 0.1mol/L 氢氧化钠溶液, 搅拌 1h 离心分离, 吸取上层清液, 测铅的阳极溶出液。用标准加入法测铅的含量。

土壤提取液络合容量测定: 溶样同上, 取上层清液, 调至中性, 测铅的阳极溶出伏安曲线, 依次加入一定体积的 Pb^{2+} 标准液, 记录铅的溶出伏安曲线, 以 i_p 对 Pb^{2+} 离子浓度作图。

第五节 锡的化学形态分析

一、锡的化学形态及其毒性

有机锡化合物在工农业生产中的应用十分普遍, 如用作催化剂、塑料稳定剂、农用杀虫剂、船体防污涂料的抗菌剂等, 1992 年全世界有机锡产量就达到 50000t。

环境中极低含量的有机锡化合物就能对生物产生毒性影响, 其毒性的大小与有机锡化合物的化学形态密切相关, 不同形态的有机锡化合物的毒性和环境行为也各不相同。例如, 三丁基锡 (TBT) 对水生生物毒性最强, 其对敏感物种的致死浓度为 $0.64 \sim 16\mu\text{g/L}$ (以 Sn) 计, $1\mu\text{g/L}$ 就对水生生物有严重影响, 而一甲基锡毒性就小得多。在结构式 $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ 中, 以 R_3SnX 的生物活性最大, 随 R 数目的减少, 毒性也减小, 即 R_2SnX_2 和 RSnX_3 的毒性相对较小, 而 R_4Sn 的毒性具有后发效应, 可能与在体内转化为 R_3SnX 有关。在 R_3SnX 系列物质中, R 基团的不同, 其毒性也不相同, 当 R 是

正烷基、芳基和环己基时毒性最大。有机锡化合物的毒理研究表明, $R_4\text{Sn}$ 、 $R_3\text{SnX}$ 主要损害中枢神经系统, 而 $R_2\text{SnX}_2$ 主要损害肝胆系统。

除了上述的不同结构和形态造成的毒性差异外, 不同的生物对于同种有机锡的毒理反应也不一样, 如表 5-4 所示。

表 5-4 有机锡化合物的最敏感对象

有机锡化合物种类	最敏感毒害对象
三甲基锡	昆虫
三乙基锡	哺乳动物
三丙基锡	革兰阴性菌
三丁基锡	革兰阴性菌、鱼类、软体动物、植物
三苯基锡	鱼类、真菌和软体动物
三环己基锡	鱼类、螨类

由于有机锡化合物的高度的毒性, 有关其形态分析的研究越来越受到重视, 研究报道也越来越多, 并有数篇论文^[5760]详细综述了其毒性、形态分析方法、适用范围、检测极限、分析方法的进展评述等。

二、锡的化学形态分析方法

1. 低温吹扫捕集-气相色谱-火焰光度法测定南极水样中的甲基锡形态^[61]

在 pH5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中, 加入 1mL 浓度为 30g/L 的硼氢化钾, 一甲基锡, 二甲基锡和三甲基锡分别转化成相应的氢化物, 直接被低温吹扫捕集到冷阱毛细管中, 经过气相色谱分离, 用火焰光度检测器检测。方法的最低检出限分别为一甲基锡 18ng/L, 二甲基锡 12ng/L, 三甲基锡 3ng/L, 相对标准偏差小于 3%。方法已用于测定南极水样中的甲基锡形态。

(1) 试剂 MeSnCl_3 (97%)、 Me_2SnCl_2 (97%) 和 Me_3SnCl (99%) 标准储备液为 1.0mg/mL, 所需稀溶液实验前用蒸馏水稀释。其他试剂均为分析纯以上。

(2) 仪器 气相色谱仪: 安捷伦-6890 气相色谱仪及火焰光度检测器, 色谱柱为 HP-1 石英毛细管柱 ($30\text{m} \times 250\mu\text{m i. d.}$, 液膜厚度 $0.25\mu\text{m}$)。色谱柱升温程序为起始温度 50°C , 保持 2min 后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 150°C , 并保持 3min; 载气为高纯氮气, 流速为 $20\text{mL}/\text{min}$; 检测器气体流速为, 空气 $70\text{mL}/\text{min}$, 氢气 $60\text{mL}/\text{min}$; 检测器温度为 200°C 。

吹扫捕集装置: Chrompack 公司的 CP-4010 型吹扫捕集仪。氮气作为吹扫气将甲基锡的氢化物从吹扫瓶中吹出, 经水冷凝器冷却, 除去水蒸气后, 再经热解吸管全部气化后, 进入冷阱中的毛细管, 将甲基锡的氢化物全部捕集在冷阱中。吹扫结束后, 冷阱快速升温至 200°C , 甲基锡按沸点顺序进入气相色谱毛细管中分离, 最后被火焰光度检测器 (FPD) 检测。吹扫温度为室温, 吹扫气体氮气的流量为 $30\text{mL}/\text{min}$, 吹扫时间为 12min, 冷阱捕集温度为 -75°C , 热解吸温度为 200°C 、时间 1min, 反吹气流量为 $30\text{mL}/\text{min}$ 、吹 10min, 柱头温度为 100°C 。

(3) 甲基锡的色谱分离 在 15mL 吹扫瓶内进行氢化反应, 吹扫捕集后热解吸进入色谱柱, 进行甲基锡的色谱分离。

2. 水相中丁基锡化合物同时衍生/萃取气相色谱/火焰光度检测方法^[62]

水相中丁基锡化合物的衍生/萃取一步进行、气相色谱/火焰光度检测的方法的检出限分别为: 一丁基锡及二丁基锡 0.25ng , 三丁基锡及四丁基锡 0.5ng ; 线性范围 $0 \sim 8\text{ng}$, 相对标准偏差小于 4%。

(1) 仪器 Varian 3700 型气相色谱仪, 使用火焰光度检测器; 仪器使用条件: 色谱柱: $\phi 2\text{mm} \times 2\text{m}$ 玻璃柱; 填充涂渍 3% OV-101 的 Chromsorb W (HP) ($80 \sim 100$ 目); 载气: 高纯氮 (99.999%); 升温程序: 40°C 保持 2min, 再以 $32^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 170°C , 保持 5min; 气化室温度: 200°C ; FPD 条件: 氢气流量 $60\text{mL}/\text{min}$; 空气流量 $80\text{mL}/\text{min}$; 检测器温度: 220°C ; 使用 610nm 的滤光片 (仪器自带)。

(2) 试剂 丁基锡标准溶液: 称取适量的 Bu_4Sn 、 Bu_3SnCl 、 Bu_2SnCl_2 及 BuSnCl_3 标准样品, 用无水乙醇配成 8.43mmol/L (以 Sn 表示) 的储备液, 使用时再用水稀释到所需浓度; 正己烷, 使用前重蒸, 常压下收集 $67\sim 71^\circ\text{C}$ 的馏分; 二氯甲烷, 使用前重蒸, 常压下收集 $39\sim 41^\circ\text{C}$ 的馏分; 硼氢化钠, 使用前配成 4% (ρ) 的水溶液, 临用现配; 无水乙醇, 以上试剂均为分析纯; 实验用水均为二次蒸馏水。

3. 气相色谱-表面发射火焰光度检测法测定有机锡化合物^[63]

用自制的 GC-FPD 测定系统进行有机锡的形态分析。在最佳测定条件下, 使用 HP-1 毛细管色谱柱和柱头进样方法, 可成功地分离九种有机锡化合物。

(1) 试剂 Bu_3SnCl (96%), Bu_2SnCl_2 (95%), BuSnCl_3 (95%), Me_3SnCl (99%), Me_2SnCl_2 (97%), MeSnCl_3 (97%), Pr_3SnCl (98%) 和戊基格氏试剂 (PeMgBr) 均购于 Aldrich 公司, 其他试剂均为分析纯以上。

(2) 仪器 Chrompack CP9001 型毛细管气相色谱仪, 带 on-column 柱头进样装置, 进样口通入 300mL/min 的空气以保持进样口温度为室温; 测定由自制的表面发射火焰光度检测器完成, 其中燃烧头由三根不锈钢细管 (内径分别为 0.5mm , 2mm 和 4mm) 同心焊制而成, 氢气、空气和载气从外向内依次通入其中, 燃烧头外套为内径 6mm , 长 70mm 的洁净石英管; 燃烧室通过一个内衬外径 10mm , 长 150mm 的透明石英玻璃接口装置与光电测定系统连接, 这一装置可以有效地隔绝燃烧室产生的热量, 省去冷却装置。

(3) 测定有机锡的色谱分离与测定条件 色谱柱: HP-1, 长 25m , 内径 0.32mm 的毛细管柱, $0.17\mu\text{m}$ 交联甲基硅树脂。载气: 高纯氮, 未经进一步纯化。柱前压: 150kPa 。检测器温度: 120°C 。检测器气体流速: 空气 80mL/min , 氢气 170mL/min 。色谱柱温度程序: 起始 40°C , 保持 1min , 然后 8°C/min 升至 250°C 并保持 1min 。光电倍增管: PF-1042。滤光片: 394nm 。数据记录与处理系统: Chrompack PCI 5.0 及 RS-232C 接口。

(4) 水样和土样中有机锡化合物的测定 在 200mL 分液漏斗中加入 100mL 水样, 用柠檬酸和磷酸氢二钠配成的缓冲溶液, 调节溶液的 pH5.0, 加入 1mL 1mol/L DDC 和 10mL 正戊烷, 摇动萃取 5min, 静置分层后, 取出有机相至 10mL 反应瓶中, 余下水样再用 10mL 正戊烷萃取一次, 合并两次萃取液, 并在旋转蒸发器中蒸发至干。然后向干燥的 10mL 反应瓶中加 200 μ L 正辛烷, 摇动 2min 以使萃取的有机锡螯合物完全溶解。向溶液中加入 1mL 2mol/L 的格氏试剂 PeMgBr , 轻轻摇动反应瓶以使反应完全。5min 后, 加入 5mL 0.5mol/L 的硫酸溶液以消耗掉多余的格氏试剂, 再加入少量蒸馏水冲洗有机层, 待两相分离后, 取出上层有机相至小样品瓶中, 以供色谱分析用。

土样的处理步骤基本和水样相同, 如果衍生物呈黄色或其他深颜色, 这时需要将有机相通过清洗柱, 清洗柱高约 5cm; 内填活性氧化铝, 两端用玻璃毛封住。过柱后的无色样品即可用于分析, 色谱进样体积为 1 μ L, 有机锡样品处理的通用步骤如图 5-2 所示。

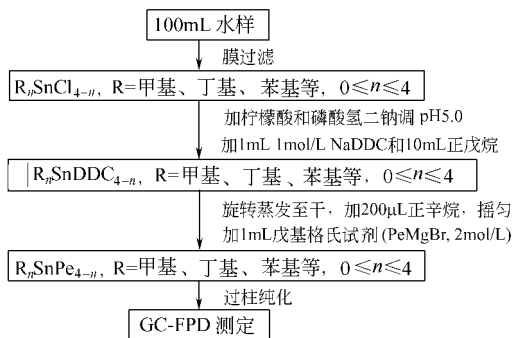


图 5-2 有机锡样品的处理步骤

4. 气相色谱与原子吸收联用进行有机锡化合物形态分析^[64]

研究了适合于有机锡化合物形态分析的气相色谱-原子吸收联用技术的接口。在优化、改进的分离测定条件下, 成功地实现了一甲基锡、二甲基锡、三甲基锡、一丁基锡、二丁基锡、三丁基锡、四丁基锡化合物的分离, 并以内标法测定了湖水、海水、工业废水

等水样中的丁基锡化合物。

(1) 仪器与试剂 岛津 GC-9A 气相色谱仪, 色谱柱为 OV-101/Chromosorb G (粒径 0.13~0.15mm); WFX-1F2B 原子吸收仪配以电热石英管原子化器。

一丁基锡 (99.0%); 二丁基锡 (98.6%); 三丁基锡; 四丁基锡 (99.4%); 一甲基锡; 二甲基锡; 三甲基锡。以上试剂均为美国 M and T 化学公司产品。

(2) 实验条件 色谱: 柱温 80 至 220℃, 以 40℃/min 的速率程序升温, 进样口温度 220℃, 载气为高纯氮, 流速 80mL/min。原子吸收: 空心阴极灯 (锡), 灯电流 8mA, 波长 286.3nm, 狭缝 0.2mm, 进样量 1μL, 色谱流出口与原子化器间连接管保温电压 20V, 原子化炉控温电压 65V, 其氢气流速 20mL/min。

(3) 实验操作 将适量有机锡化合物加水和 1mL 硼氢化钾溶液 (5%) 置于分液漏斗中, 溶液体积保持 20mL, 加 2mL 二氯甲烷, 萃取 15min (如甲基锡只须轻度摇荡), 分层后取 1μL 有机相注入 GC-AAS 仪分析。

5. 氢化物发生-色谱分离-原子吸收光谱测定海水中的甲基、丁基锡^[65]

(1) 测定装置 在反应器中置入样品 (100~200mL)。以适量 HNO₃ 调节酸度, 通 N₂ 除气后将捕集柱 (30cm 长, 0.6cm 内径 U 形玻璃管内装填料约 15cm) 置于液氮冷阱中。由反应器下部支管的硅橡胶垫处注入硼氢化钠溶液, 使其反应数分钟, 将生成的氢化物捕集于捕集柱。反应完毕后取出捕集柱, 以一定时间程序将捕集柱加热。捕集的氢化物在载气载带下, 经色谱柱分离进入电热氢焰原子化器。原子吸收信号由 WPX-ID 原子吸收分光光度计测量。以峰高计算各形态锡的含量。

(2) 试剂 Sn(IV) 标准溶液: 1000mg/L, 0.01mg/L 操作液用 10% HCl 稀释。

有机锡标准溶液: 一甲基氯化锡 (97%)、二甲基氯化锡 (>97%)、三甲基氯化锡 (>98%)、一丁基氯化锡 (95%)、二丁

基氯化锡 ($>98\%$)、三丁基氯化锡 ($>95\%$)，甲基锡的储备液 (1000mg/L) 配于 10% HCl 溶液中，丁基锡储备液配于丙酮溶液中。工作溶液均用 10% HCl 稀释配制。

硼氢化钠 (4%)： NaBH_4 配于 1% NaOH 溶液中，用 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 共沉淀过滤后使用。

其他试剂均采用优级纯，实验用水为去离子水或石英亚沸蒸馏水。

6. 氢化发生/低温捕集/气相色谱/原子吸收法测定天然水中的烷基锡化合物^[66]

建立了天然水中一甲基锡 (MMT)、二甲基锡 (DMT)、三甲基锡 (TMT)、一丁基锡 (MBT)、二丁基锡 (DBT)、三丁基锡 (TBT) 等烷基锡化合物同时测定的方法。该方法是将烷基锡化合物衍生为相应氢化物，经液氮低温捕集、色谱分离后由电热石英炉原子吸收检测。绝对检出限为 $0.81\sim 2.30\text{ng Sn}$ ，相当于分析 0.4L 水时 $2.0\sim 5.8\text{ng Sn/L}$ 。各烷基锡 (6ng Sn) 的相对标准偏差一般不超过 9.29% 。

(1) 试剂与色谱柱填料 1mg Sn/mL 6 种烷基锡氯化物储备液：甲基锡的溶剂为 5% 柠檬酸及 10% 盐酸混液，丁基锡的溶剂为乙醇。低浓度标液以水稀释配成。 4% 硼氢化钾溶液：溶剂为 0.4% 氢氧化钾。 6mol/L 硝酸溶液。固定相 Chromosorb G AW-DMCS (45~60 目) 和固定液 OV-101。

所用烷基锡氯化物及固定相、固定液均系国外分析试剂，其他试剂为优级纯或分析纯。实验用水为蒸馏去离子水。

(2) 联用测试装置 由氢化物发生，液氮低温捕集，色谱柱分离和原子吸收测量 4 部分组成，组成部分有四通阀；自制 PTFE 圆柱形氢化物发生器，体积 150mL ，螺口盖上有载气 (N_2) 入、出口和 KBH_4 注射口；连接线，内径 2.5mm PTFE 管外缠镍铬电阻丝；变径接头；液氮瓶；色谱柱，长 100cm 内径 6mm PTFE 管做成螺旋形，内装 12.5g 涂有 3% OV-101 的 Chromosorb GAW-DMCS 填料，外缠镍铬电阻丝；石英炉，外缠铂铑电阻丝；国产 WYX-405A 原子吸收分光光度计；记录仪。外缠加热电阻丝部件

分别与变压器连接控制温度, 温度由热电偶-温度显示器显示。

(3) 操作方法 操作条件: N_2 260mL/min, H_2 590mL/min, O_2 26mL/min, 连接线温度 95°C (34V), 色谱柱两段升温速率 $0.33^\circ\text{C}/\text{s}$ 和 $0.57^\circ\text{C}/\text{s}$, 石英炉温度 850°C , Sn 灯电流 8mA, 分析线 286.3nm, 入、出狭缝宽度 0.10mm, 扩展倍数 5, 记录仪纸速 10mm/min。

(4) 操作步骤 在氢化物发生器中, 加入 50mL 或 100mL 水样, 适量 6mol/L 硝酸, 体系 pH 值为 1.3, 旋紧盖子。从盖子注射口注入 6mL 4% KBH_4 , 产生烷基锡氢化物, 由 N_2 带至液氮瓶中色谱柱捕集 6min。然后, 将 N_2 从四通阀旁路直接进柱, 移去液氮瓶, 调柱电热丝电压 15V, 待 TMT 出峰完毕, 速将柱电热丝电压升到 50V, 至 TBT 显示后关闭加柱电压 (0V)。在记录仪上得到 6 种烷基锡色谱图。实际水样用标准加入法峰面积定量。

7. 卓酚酮络合-液液萃取- NaBEt_4 衍生-原子光谱检测测定有机锡形态^[67]

基于离子有机锡与卓酚酮的络合作用, 接着萃入己烷-醋酸乙酯混合物中, 并被 NaBEt_4 所衍生。该法被用于测定各种海港、造船厂和干船坞沉积物中的有机锡。用该法分析造船厂附近河流沉积物样品, 检测到多数样品的丁基锡浓度在微克/千克水平。

(1) 设备

① GC-AES 使用 5890 型 II 系列气相色谱仪, 将有机锡物质分离在 HP-1 毛细管柱上, 并用 HP 5921A 型原子发射检测器检测。GC 装配一个 KAS503 可编程序升温蒸发 (PTV) 喷射器。

② GC-AAS 在用 PE 2380 型石英炉原子吸收光谱仪 (QFAAS) 检测之前, 使用装有 RSL-150 大腔柱的 Varian 3700 型气相色谱仪或装有 HP-1 毛细管柱的 HP-5890 型 II 系列气相色谱仪分离分析物。对于大腔柱 GC, 通过在柱衬上加热的宽腔中的隔板将样品导入柱上。用 PTV 进行毛细管柱喷射。

(2) 试剂 除特别说明外, 都使用分析纯试剂。水全部用 Milli-Q 系统进一步提纯的去离子水。使用戊基溴化镁 (2mol/L 的

乙醚溶液)和四乙基硼酸钠。每天配制 0.3% 水溶液。将 2.25g 二乙基二硫代氨基甲酸钠 (NaDDTC) 盐溶于水中配制成二乙基二硫代氨基甲酸。将水溶液与 20mL 0.5mol/L 硫酸一起振摇,再用 10mL 戊烷萃取 5min 获得了 DDTC 戊烷溶液。将 13.6g 三丁基醋酸钠溶于 1L 水中,再用浓醋酸调节 pH 值,制成醋酸盐缓冲液 (pH5; 0.1mol/L)。溶解适量卓酚酮于己烷/醋酸乙酯 (1/1) 中,制成 0.05% 溶液。

(3) 方法 准确称取约 1g 沉积物、并与 2mL HCl (32%) 和 8mL 水一起放入有玻璃塞的离心容器中,加入 25mL 含 0.05% 卓酚酮的己烷/醋酸乙酯混合物 (1/1),并将混合物超声处理 1h,再在 3000r/min 时离心 5min。将有机相移入萃取容器,旋转蒸发至干。再加入 0.5mL 含有做内标用的 Pe_3SnEt 的己烷,并加入 1mL NaBEt_4 溶液以及 50mL 醋酸盐缓冲溶液使络合物衍生。人工摇荡混合物 5min,相分离后,取己烷相样品进行清洗/分析。用碱性氧化铝充满巴斯德细管使形成 5cm 的塞。将沉积物提取液导入清洗的交换柱。原来萃取物洗脱后,另取 1mL 乙醚放在清洗的交换柱上,用缓慢的氮气流从混合的洗脱液中蒸发乙醚。

(4) 取样 用 Peelman 钻或简单用铲子收集法进行了地面沉积物取样。用 Van Veen 钳收集覆盖有水的沉积物。除去石头、叶子和木块后,用玛瑙研钵和研杵将沉积物磨细。在 50℃ 下将沉积物烘干或冻干并贮存在 -20℃ 下直到分析。

8. 微波酸浸后用火焰光度检测毛细管气相色谱法分析沉积物中有机锡化合物形态^[68]

(1) 设备 用敞开单波型聚焦微波系统,在硼硅酸盐玻璃制成的 50mL 敞开容器中提取有机锡化合物。微波浸煮器 (A301 型) 以 2.45GHz 的频率运转,传送最大功率 200W。该浸煮装配着 TX32 程序装置。该装置可以 10W 的增量使外加能量由 20W 变至 200W。暴露时间 (达 99min) 可调定为 1min 的增量。用装配着带有 610nm 带通滤波器的火焰光度检测器的岛津 GC 14A 型气相色谱仪进行回收物质的检测。

(2) 试剂 除特别说明外,全部使用分析试剂和 Milli-Q 水。四乙基硼酸钠 (0.33mol/L),将该试剂 (NaBEt_4) 溶于水而成;四丁基亚硫酸铵 (0.01mol/L):将 0.01mol/L 的四丁基硫酸氢铵 ($\text{Bu}_4\text{NH}_2\text{SO}_4$) 溶液 (100mL 水中 3.39g) 与 25g Na_2SO_3 作用,用 20mL 己烷萃取 $\text{Bu}_4\text{NH}_2\text{SO}_4$,在使用之前,进行饱和处理。人造海水:在 1L 水中溶解 32g NaCl , 14g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1g 乙醇钠配制而成。标准物:用甲醇配制 BuSnCl_3 , Bu_2SnCl_2 , Bu_3SnCl , PhSnCl_3 , Ph_2SnCl_2 , Ph_3SnCl 和 Pr_3SnCl , OcSnCl_3 , Oc_2SnCl_2 , DoSnCl_3 , Do_2SnCl_2 的有机锡标准储备液 (含 Sn 0.5mg/mL)。使用当天用甲醇稀释储备液配制混合工作溶液。用同样的方法配制用作内标的四乙基锡。制备 $0.25\mu\text{g/mL}$ 的多种化合物工作溶液,并根据需要用水稀释。

(3) 有机锡化合物的浸出 将 $0.1\sim 1.0\text{g}$ 沉积物置于萃取管中,加入 10mL 0.5mol/L 的甲醇醋酸后,按预定功率和预定时间,将该管暴露于微波中。对于沉积物分析,采用的优化条件是功率 70W ,反应时间 3min 。用巴氏吸管分离上清液,并加水至 100mL 。

(4) 衍生与萃取 将分离的上清液放在 100mL 平底球形烧瓶中。加入 $100\mu\text{L}$ 衍生试剂和 1mL 异辛烷。用人造海水配制样品,使其达到瓶颈以下 1cm 左右并用磁力搅拌 30min 。相分离后,加入足够的水,使有机相进入狭窄的瓶颈,这样,可容易地用巴氏吸管回收。在微波法中,将 10mL 含有要测定的有机锡的溶液放入常规的 50mL 反应容器中,随后,加入 0.1mL 衍生试剂和 1mL 异辛烷。将该混合物暴露于功率 70W (35% 最大功率) 的聚焦微波场中 3min 。相分离后,用巴氏吸管回收异辛烷并用气相色谱-火焰光度检测 (GC-FPD) 法分析。

(5) 脱硫 向异辛烷相加入 $300\mu\text{L}$ 2-丙醇和 $300\mu\text{L}$ 四丁基硫酸铵。加入等份 (0.1g) 亚硫酸钠直到搅拌后出现残渣。然后,与 $2\sim 3\text{mL}$ 水一起摇动洗涤有机相并注入 GC 柱。

(6) 气相色谱和检测条件 喷射孔:热无分流。喷射体积: $1\mu\text{L}$ 。色谱柱:Chrompack CP-SII-8CB, $25\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 0.41\mu\text{m}$ 。柱

头压: 0.25MPa (注: 原文为 2.5×10^{-5} Pa)。炉温程序为初温 60°C 2min, 升温速度 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 终温 280°C 6min; 检测器参数为, H_2 压力 0.1MPa (注: 原文为 1×10^{-5} Pa), 空气压力 0.08MPa (注: 原文为 0.8×10^{-5} Pa), H_2 流速 60mL/min, 温度 280°C 。

第六节 镉的化学形态分析

一、镉的化学形态及其毒性

镉的化学符号为 Cd, 元素周期表中第 II_B 族元素, 在化合物中的稳定价态为 +2 价。镉是世界上四大环境公害之一“骨痛病”的致病因素, 镉的毒性很大, 可在人体内积蓄。在日本曾发生过的骨痛病即由镉中毒引起, 镉还有致癌、致畸、致突变作用。此外镉离子对鱼类和水生生物的毒性亦很大。镉的毒性不仅与它的总量有关, 更与它的存在形态有关, 因此研究镉的化学形态, 特别是研究和测定土壤、底泥中镉的形态及其对水体的影响, 评价镉的污染状况、自净能力, 都具有现实意义。

由于镉在化合物中的稳定价态为 +2 价, 按照目前对镉形态的分类, 一般多采用化学分析方法进行形态区分。主要将其分为: 可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、硫化物及有机结合态以及残渣态。也有人将其进行进一步细分, 分为可交换态、碳酸盐结合态、易还原态、中等还原态、有机态和残余态等。这些分类的含义如下。

可交换态 Cd 是指交换吸附在土壤黏土矿物及其他成分上的 Cd 离子, 水相中重金属离子的组成和浓度变化主要受这部分重金属吸附和解吸过程的影响。这种存在形态的 Cd 对土壤环境变化最敏感, 如土地的耕作、旱、涝变化等。该态 Cd 最易被作物所吸收, 对作物危害最大。

碳酸盐结合态 Cd 是指与颗粒物中碳酸盐结合在一起或碳酸盐沉淀结合的重金属 Cd, 这部分重金属对 pH 值变化最为敏感, 在酸性条件下易溶解释放。因此该态随着土壤 pH 值的降低, 离子态

Cd 可大幅度重新释放而被作物所吸收。

铁锰氧化物结合态是以铁锰结核或凝结物形式存在于颗粒上, 也有的呈胶膜状覆盖在颗粒上, 它是微量重金属极好的吸着剂。与铁锰氧化物结合在一起的或本身就成为氢氧化物沉淀的这部分重金属称为铁锰氧化物结合态, 这一部分重金属在氧化还原电位降低时容易释放出来。因此土壤环境条件的变化, 也可使其中部分 Cd 重新释放, 对农作物存在潜在的危害。

有机物和硫化物结合态 Cd 是指重金属 Cd 以不同形态进入(或包裹)于有机质中, 同有机质发生螯合作用而形成螯合态盐类或硫化物。该形态 Cd 较为稳定, 一般不易被生物所吸收利用。但当土壤氧化电位发生变化, 有机质发生氧化作用而分解, 可导致少量 Cd 溶出, 而对作物产生危害。

残渣态指存在于石英、黏土矿物等晶格里的重金属。其主要来源于天然矿物, 通常不能被生物吸收, 是生物无法利用的部分。

在上述的几种镉的形态中, 前三种形态稳定性差, 后两种形态稳定性强。也就是说, 重金属污染物的危害主要来自前三种不稳定的重金属形态, 它们是环境分析和环境治理的重点。

二、镉的化学形态分析方法

镉的形态分析一般采用原子吸收方法, 已用于动、植物, 环境中镉的形态分析。此外也有采用毛细管电泳、原子荧光光谱进行镉的形态分析的报道。

1. 用原子吸收光谱方法进行动物体内镉形态的分析^[69]

利用原子吸收光谱法测定海豚肝脏样品中硒、汞、铜、镉、锌、铁、锰、镍等元素含量, 结合其他分离手段, 可对海豚肝脏中重金属元素铜和镉进行形态分析。

(1) 主要仪器、试剂 SpectrAA-220Z 原子吸收分光光度计, 4500i 型离子色谱仪。1000 μ g/mL 硒、汞、铜、镉、铁、锰、锌、镍标准溶液; 1000 μ g/mL PdCl₂ (0.2% HNO₃); 碱性蛋白水解酶; 十二烷基磺酸钠(SDS); 0.1mol/L NaHCO₃-NaOH 缓冲溶液(pH11)。

(2) 样品处理方法

① 肝脏粉末样品制备 将 -40°C 冷冻的肝脏解冻后,先用不锈钢刀切成碎块,用机械破碎匀浆,加入丙酮萃取3次,过滤后将所得固体冷冻干燥,得到海豚肝脏丙酮粉末。

② 肝脏样品的消化 分别准确称取4个肝脏样品粉末0.2000g于PTFE消化罐中,加(1+1)硝酸(体积比)3mL,拧紧消化罐盖,置于微波炉中在强微波下消化4min后取出,加水稀释定容至50mL。

③ 肝脏样品的酶消解 分别准确称取4个肝脏样品粉末0.1000g,加入pH11的 $\text{NaHCO}_3\text{-NaOH}+1\%\text{SDS}$ 缓冲溶液1mL,先浸泡12h,然后加入 1mg/mL 碱性蛋白水解酶溶液 $10\mu\text{L}$, 50°C 水浴恒温2h后在转速 3000r/min 下离心15min,取上清液。在固性残留物中继续加入缓冲溶液并重复上述操作,直至固性残留物不再溶解为止。将所得上清液定容至5mL。

(3) 元素的测定和形态分析 用火焰原子吸收法测定镉,根据消解方法的不同,分别对应动物体内不同形态的金属。

2. 火焰原子吸收光谱法分析水仙中微量元素的形态^[70]

(1) 水仙的预处理 将水仙鳞茎球上附着的棕褐枯叶除去,分别用自来水、二次蒸馏水洗净,最后用二次蒸馏水培养10d,备用。

(2) 实验仪器及试剂仪器

① 仪器 GBC932AA型原子吸收光谱仪,锌、锰、镁、钙、锡、铁、铜、铬、镉、铅元素空心阴极灯;320-SpH计;SZ-93自动双重纯水蒸馏器。

② 试剂 Zn 、 Mg 、 Mn 、 Ca 、 Sn 、 Fe 、 Cu 、 Cr 、 Cd 、 Pb 元素的标准储备液, $\text{HNO}_3(\text{AR})$, $\text{HClO}_4(\text{GR})$, $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{AR})$,正辛醇(GR),二次蒸馏水。

(3) 测量条件 对测试Cd采用的条件为,灯电流 3.0mA ,测定波长 228.8nm ,光谱通带 0.5nm ,乙炔流量 1.5L/min ,空气流量 7.5L/min ;背景校正方式为氘灯扣背景,测量方式为测量峰高,读数时间3s。

(4) 校准曲线的制作 量取浓度为 $1000\mu\text{g/mL}$ 的各待测(10种)元素的标准储备液0.25mL、0.5mL、0.75mL、1mL,分别稀释

到 50mL, 制得浓度为 5mg/L、10mg/L、15mg/L、20mg/L 的各元素标准溶液, 再将 Zn、Cu、Cd 的溶液稀释 10 倍, 分别制得浓度为 0.5mg/L、1mg/L、2mg/L、3mg/L 的标准溶液, 用火焰原子吸收光谱法 (FAAS 法) 测定 10 种元素的吸光度, 绘制校准曲线。

(5) 样品处理及测试

① 水煎液的制备 准确称取水仙的茎、叶各 100g, 根 50g, 放入 800mL 烧杯中, 每次加水 100mL, 煎煮三次, 加热至沸腾后保持微沸 1h, 合并三次水煮液, 过滤, 浓缩定容至 100mL。

② 水仙各部位微量元素总含量的测定 准确称取水仙根 50g, 茎、叶各 100g, 置于 800mL 烧杯内, 加入混酸 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 = 4+1$ (先加 100mL, 消解至不溶解时, 再每次增加 50mL 直至溶解完全), 置电炉上加热, 黄烟大量冒出时暂停加热, 待散尽后继续加热至白烟冒尽, 溶液近干, 有白色晶体析出时停止加热, 冷却后用二次蒸馏水定容至 100mL 容量瓶中 (如晶体不能完全溶解改用 250mL), 采用 FAAS 法测各元素的吸光度。

③ 水煎液中各元素含量的测定 取 25mL 水仙 (茎、叶、根) 的水煮液, 按上述方法消解至有白色晶体析出时停止加热, 定容至 100mL 容量瓶中, FAAS 法测各元素的吸光度。

④ 水煎液中各元素的形态分析及酸度影响 分别取各水煮液 6 份各 25mL, 3 份为一组, 用 1mol/L 的硝酸和氨水调溶液 pH 值, 放置过夜, 移入分液漏斗中, 每份均加入正辛醇 2.5mL, 振荡萃取 30min, 萃取 2 次, 合并两次萃取的水相和有机相。水相按上述方法消解, 定容至 100mL (如不能完全溶解, 改用 250mL), 采用 FAAS 法测得水煎液中各元素水溶态的含量, 用差减法求得各元素醇溶态的含量。

3. 用原子吸收光谱法进行土壤、河道底泥、污泥等样品中镉的形态分析^[7174]

使用原子吸收光谱方法测定土壤、河流沉积物等环境样品中镉的总量, 有许多文献报道。采用 AAS 方法进行这些样品中镉的形态分析的报道也在逐渐增多, 由于分析检测大都采用 AAS 法, 差

异主要体现在样品处理方法、操作步骤等方面,现举一例说明。

傅春艳等^[74]用 PE-2100 原子吸收分光光度计、LD4-2A 低速离心机及 HY-4 多用调速振荡器对底泥样品进行了分析。主要步骤如下。

(1) 样品处理 采集回来的底泥样品马上送入实验室阴干,然后研磨过 100 目筛,待用。

(2) 总镉的测定 称取处理后的样品 5.0000g 于 150mL 锥形瓶中,加少许水润湿,加王水 20mL 于电热板上加热保持微沸。至有机物剧烈反应后,加高氯酸 2~10mL,继续加热至冒白烟,强火加热至土样呈灰白色,小心赶去高氯酸,同时做空白,样品用 1% HNO_3 溶解,过滤于 50mL 容量瓶中,定容至标线,摇匀,取 20mL 滤液于 50mL 具塞试管中,加 2mL 浓盐酸,2mL 2mol/L 碘化钾溶液,0.2g 抗坏血酸,摇匀,准确加入 10mL MIBK,萃取 1~2min,静止分层后,测有机相。

(3) 交换态包括水溶态镉的测定 称取处理后的样品 5.0000g,加入 2mol/L MgCl_2 (pH7) 溶液 20mL,置于振荡器上于 25℃ 振荡 2h 后,离心,取上清液测定镉的浓度,残渣用少量去离子水冲洗,离心分离,上清液弃去。

(4) 松结有机态镉的测定 取上步残渣,加入 50mL 0.1mol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 2mol/L Na_2SO_4 (pH9.5) 溶液,置于振荡器上于 25℃ 振荡 2h 后,离心,取上清液测定镉的浓度,冲洗残渣。

(5) 碳酸盐结合态镉的测定 取上步残渣,加入 1mol/L NaAc-HAc (pH5.0) 溶液 50mL,置于振荡器上于 25℃ 振荡 6h 后,离心,取上清液测定镉的浓度,冲洗残渣。

(6) 氧化锰结合态镉的测定 取上步残渣,加入 0.1mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (pH2.0) 溶液 50mL,置于振荡器上于 25℃ 振荡 30min 后,离心,取上清液测定镉的浓度,冲洗残渣。

(7) 有机态镉的测定 取上步残渣,加少量去离子水分散,加 10mL 酸化 H_2O_2 溶液,置于 85℃ 水浴上加热近干,其间不断摇动,冷却后再处理一次,然后用 4mol/L MgCl_2 提取(同交换态)。

(8) 残留态镉的测定 采用差减法,用总量减去上述各形态之

和,即为残留态镉的含量。

4. 毛细管电泳用于镉易变形态分析^[75]

仪器为带程序控制的 PRINCE/LAUER LABS 毛细管电泳仪,一方面采用在线紫外检测方式,检测器为 UV/VIS-VWL1000 检测器;同时采用毛细管柱尾安培检测器。紫外检测的信号通过接口与一台 486DX2 微机连接,由 STAR 色谱工作站采集处理。

由于重金属离子大多不具紫外吸光性,所以选择了第二检测方式。这个检测器是在实验室自制的。它采用电场分离方式安置三电极化学系统在电泳毛细管的流出端,这样可以最大限度减少来自电泳驱动高压的影响。在检测上采用多脉冲溶出安培方式,这不仅可以通过溶出电流的检测大大提高检测灵敏度,而且还可以从溶出电位帮助判断组分的属性。

电化学安培检测的仪器为 μ -Autolab。工作由 GPES 3.1 软件支持,电泳图可以现时显示在微机屏上并且由打印机打出。

工作电极是 $\phi 7\mu\text{m}$ 的碳纤维。通过 Narishige (MN-151) 微操作平台安置工作电极,一切安置工作都是在 Nikon SMZ-2T ($\times 312$) 高倍体视显微镜并通过 Fiberoptic-Heim AG 的 LQ1600/GL11/2 冷光源光纤照明系统下进行。

采用内径 $20\mu\text{m}$ 、长 $60\sim 80\text{cm}$ 的毛细管作为分离毛细管。所有的试剂纯度均高于分析纯,购自 Fluka、Merck,或者 Aldrich,并用二次去离子水配制。

选择了 Cd-配体体系来研究其易变离子的浓度及其分布。选择的环境配体分别是已知络合常数的易变络合体系的配体:柠檬酸(有机)和氯离子(无机)。通过测量重金属镉在无配体存在,即在有强电解质 KNO_3 的电泳液中的迁移时间;和在有配体存在下的电泳迁移时间,经过数学处理,可获得易变络合物的稳定常数,从而可由金属离子的总浓度、配体浓度等因素推导出环境体系中易变形态的浓度。

5. 高效液相色谱-原子荧光光谱联用技术^[76]

(1) 仪器和试剂 AF-610A 原子荧光光谱仪,岛津

LC10ADvp 高效液相色谱泵, 7725i 进样阀, 蠕动泵。

所用试剂: 硼氢化钾、盐酸、酒石酸钾钠和乙二胺四乙酸均为分析纯; 镉的标准溶液由 1mg/mL 镉标储备液 (光谱纯) 稀释而成。

(2) 联用及操作步骤 把 HPLC 和 AFS 联用, 对溶液中含有不同量的 Cd^{2+} 和乙二胺四乙酸 (EDTA) 时, Cd 的存在状态进行分析。20 μL 的样品经高效阳离子交换色谱分离, 洗脱液是 20mmol/L 的酒石酸钾钠 (pH3.7, 流速 1.0mL/min), 色谱流出液与 5% (ρ)^① 的 HCl (流速 3.0mL/min) 以及 3% (ρ) 的硼氢化钾溶液 (流速 3.0mL/min) 通过两个三通混合进行氢化物发生 (HG)。然后进入气液分离器并由载气带入原子化器进行原子荧光检测。

第七节 锰的化学形态分析

一、锰的化学形态及其毒性

锰的化学符号为 Mn, 可形成多种化合价即 +2、+3、+4、+5、+6 和 +7 价, 其中以 +2 价 (Mn^{2+} 化合物)、+4 价 (二氧化锰, 为天然产物) 和 +7 价 (高锰酸盐) 为稳定的氧化态。

锰是植物必需的微量营养元素, 它在植物体中有多方面的作用, 是植物生长过程中的一种催化剂, 与铁、铜和锌有密切关系, 且直接参与光合作用。对锰肥有良好反应的作物很多, 几乎包括各种农作物和果树、蔬菜等, 供给不足时作物生长不良, 产量下降。锰肥的应用, 在农业上的生产潜力有待发挥和推广。

土壤是植物所需养分的主要供给源。土壤中的锰可分成水溶态、吸附态、碳酸盐及强吸附态、金属有机物络合态、铁-锰氧化物结合态、有机结合态、残留态等多种形态。元素的形态不同, 其生物效应和毒性相差甚远。这些形态的锰并非都能被植物所利用, 且各形态之间存在着相互转化。实际上, 在酸性土壤中往往由于锰的供应过多而造成毒害。而且, 锰的毒害比之缺乏更为重要。因而研究锰

① (ρ) 表示所示浓度为质量浓度, 下同。

的化学形态对于土壤质量监测和评价以及为农业生产服务都具有重要的意义。

二、锰的化学形态分析

原子光谱法为金属离子常用的分析方法之一，在锰的分析上也不例外，可以用于分析植物、土壤、环境污泥、水体中存在的锰的含量，结合其他分析分离技术，可用于锰的形态分析。

植物中锰的形态分析为研究较多的领域，通过消化方法分解植物样品，测定消化液中的总锰含量，与萃取液中所测定的锰含量进行比较，可以判断锰在植物中的结合形态（如无机态和有机态），其中，萃取液中测得的锰为离子态，二者之差则被认为有机结合态。现在这种方法已用于测定返魂草^[77,78]、锁阳^[79]、党参^[80]、茶叶^[81]、绞股蓝^[82]、半支莲^[83]等药用植物中锰的形态。

1. 锁阳粉末水提液中微量元素铁、铜、锌、锰形态分析^[79]

用微孔滤膜、D101型大孔树脂将锁阳的水提液中 Fe、Cu、Zn、Mn 分为悬浮态和可溶态、有机态和无机态，用原子吸收法测定含量。

(1) 实验材料仪器

① 仪器 Perkin-Elmer AAS 3100，751G 紫外分光光度计。

② 材料 0.45 μm 微孔滤膜，D₁₀₁ 大孔吸附树脂。HNO₃、HClO₄、HCl 均为优级纯，丙酮、双硫脲均为分析纯，二次去离子水。各种锁阳购于药材市场，将锁阳切碎后，于 85~95℃ 环境下进行干燥，粉碎后过 20 目筛，备用。

(2) 方法

① 锁阳中微量元素含量的测定 准确称取 0.5g 锁阳粉末，加入 5mL HClO₄-HNO₃ 混合酸（5:1）消化完全，以 1% HNO₃ 溶解和稀释，定容摇匀，用 AAS 法按仪器实验条件测定 Fe、Cu、Zn、Mn 的含量。测定波长（nm）：Cu，213.9；Zn，324.7；Fe，279.5；Mn，248.3。灯电流（mA）：Cu，5；Zn，3；Fe，4；Mn，5。不同产地的药物粉末平等做 3 份，同时做空白试验校正。

② 锁阳水提液中微量元素的含量测定 准确称取 3.0g 锁阳粉末，加入 20mL 去离子水，于 100℃ 沸水浴中回流 1h，离心沉淀后

过滤。同法再提取一次，合并滤液，定容到 25mL，得样品水提液。取 2.0mL 水提液按①项的方法消化定容、测定。

③ 悬浮态和可溶态的分离和测定 水提液经微孔滤膜（用 1mol/L HNO_3 浸泡）抽滤，即得可溶态样品液。将可溶态样品液按①项消化和测定。悬浮态则为水提液中元素含量与可溶态之差。

④ 有机态和无机态的分离和测定 有机态和无机态的柱色谱分离条件：在 D_{101} 树脂柱上大部分金属无机物不会被吸附，少量被吸着的金属离子也很容易被 HNO_3 洗脱。洗脱液中的金属离子（无机态）用双硫脲试剂检出，最后用 AAS 法验证。将无机态洗脱后，用 30mL 丙酮可将有机态金属充分洗脱。

样品测定：取可溶态溶液 2.0mL 上 D_{101} 树脂（8cm×0.8cm i.d）用 1% HNO_3 80mL 以 5mL/min 的流速淋洗，收集淋洗液，浓缩，消化定容后测定，即得无机态之值。然后用 30mL 丙酮淋洗柱子，蒸去丙酮，消化定容后测定，即得有机态之值。

2. 党参中铜、锰、铁、锌的形态分析^[80]

用 0.45 μm 滤膜将党参水煎液分成可溶态和悬浮态。对于可溶态，用 LSA-10 吸附树脂分成无机态和有机态，并且对水煎渣依次用 CCl_4 和 HCl 进行提取。火焰原子吸收法（FAAS）测定各形态微量元素含量。

（1）仪器与试剂 WYX-402 型原子吸收分光光度计，测定锰时的仪器工作条件为：分析线波长 279.7nm，灯电流 4mA，燃烧器高度 2mm， C_2H_2 流量 0.10m³/h，空气流量 0.40m³/h；HY-4 调速多用振荡器。

党参；0.45 μm 滤膜；LSA-10 吸附树脂；Cu、Mn、Fe、Zn 标准储备液（1.0g/L）； HNO_3 ， HClO_4 ， HCl 等（均为分析纯）；实验用水为二次去离子水。

（2）实验方法

① 样品处理与微量元素总量测定 将党参于 60~65℃ 下烘干至恒重，研磨粉碎待用。准确称取样品 1.0g，加入 16mL 浓 HNO_3 和 4mL HClO_4 ，浸泡过夜后在电炉上低温加热，直至棕色

烟雾消失,再升高温度加热至冒浓白烟,冷却后定容至 25mL。如有不溶物,需加适量 HCl 加热溶解。以同样方式处理空白溶液 1 份,FAAS 法测定微量元素含量。

② 悬浮态和可溶态的分离 按中草药中微量元素初级形态分析流程制备党参的水煎液和煎渣。用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤水煎液,滤液为元素的可溶态,滤渣为悬浮态。

③ 无机态和有机态的分离 用稀 HCl 和 NaOH 溶液将 pH 值调为 3.0,以 2mL/min 的流速通过 LSA-10 树脂柱(树脂预先用乙醇浸泡 24h,然后装柱,用二次水冲洗干净后使用),用二次水淋洗至流出液呈中性,得到元素的无机态。用 25mL 甲醇洗脱树脂吸附物,即得元素的有机态。

④ 水煎渣的处理 用 CCl_4 和 2mol/L HCl 依次对水煎渣进行提取。 CCl_4 提取的是水煎渣中微量元素的有机结合态, HCl 提取的是水煎渣中微量元素的无机态。

3. 绞股蓝水煎液、茶水中微量元素铁、铜、锰、锌形态分析的研究^[81,82]

分别用 $0.4\mu\text{m}$ 滤膜、401 螯合树脂、Amberlite XAD-2 大孔吸附树脂,将绞股蓝水煎液中铁、铜、锰、锌分为悬浮态和可溶态、稳定态和不稳定态、有机态和无机态等主要形态,用 AES 法测定各形态的含量。

(1) 仪器与试剂 WSP-1 型平面光栅摄谱仪;WPF-2 型交流电弧发生器;Zeiss MD-100 型测微光度计;PC-1500 计算机半自动译谱系统;孔径 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜;PSH-2 型酸度计;国产 401 型螯合树脂柱($\phi 0.76\text{mm} \times 7\text{cm}$)和 Amberlite XAD-2 型大孔树脂柱($\phi 0.76\text{mm} \times 8\text{cm}$);内标-载体混合液:每毫升含 NaF 和 KH_2PO_3 各 1.5mg, Bi $25\mu\text{g}$ 。

(2) 实验方法

① 水煎液中元素总量的测定 准确称取 4.0~5.0g 绞股蓝加适量水,头煎 20min、二煎 40min,过滤。将头煎液、二煎液充分混匀。取部分用混酸(硝酸:过氧化氢=3:1)消化完全,以盐酸

(1:1) 溶解残盐, 定容混匀。用发射光谱溶液干渣法测定 Fe、Cu、Mn、Zn 的含量。样品均做双分, 同时做空白试验。

② 悬浮态与可溶态的分离和测定 将水煎液经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜 (用 1mol/L HNO_3 浸泡过), 过滤, 即得到可溶态和悬浮态。将两者分别按元素总量的方法进行消化和测定, 扣除滤膜和空白。

③ 稳定态与不稳定态的分离和测定 将可溶态溶液用醋酸和醋酸铵缓冲液调 pH 值至 6 后, 以 1.5mL/min 的流速过 401 树脂柱, 用 20mL 水淋洗柱子。将 2mol/L 硝酸 40mL 分 4~5 次洗脱树脂上的金属离子, 收集流出液, 消化定容测定其不稳定态 Fe、Cu、Mn、Zn 的含量, 用可溶态液总量差减不稳定态量即得上述四个元素的稳定态含量。

④ 有机态与无机态的分离和测定 用醋酸-醋酸铵缓冲液将可溶态溶液的 pH 值调至 4.5 后, 以流速 7mL/min 过 XAD-2 树脂柱, 用 $1\%\text{HNO}_3$ 35mL 淋洗柱子, 收集流出液和淋洗液, 将两者混合, 消化定容后测定, 即得 Fe、Cu、Mn、Zn 无机态的值。然后再用乙醇与甲醇-氨水 (1:1:1 体积比) 混合液 40mL 淋洗柱子, 收集淋洗液消化测定, 即得四个元素的有机态值。

4. 超滤分离分析中草药茯苓中锰镁钾的初级形态^[84]

用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜将茯苓水煎液分成可溶态和悬浮态。对于可溶态, 再用 $0.22\mu\text{m}$ 、 $0.15\mu\text{m}$ 以及相对分子质量分别为 50000、10000 的滤膜进行逐级分离。用火焰原子吸收法测定各级滤液中元素含量。

(1) 仪器与试剂 WYX-402 型原子吸收分光光度计, 对于锰元素测定, 仪器工作条件为, 分析线 279.7nm , 灯电流 4mA , 燃烧器高度 1mm , 乙炔气流量 $0.10\text{m}^3/\text{h}$, 空气流量 $0.40\text{m}^3/\text{h}$, 杯型过滤器。

茯苓; $0.45\mu\text{m}$ 微滤膜; $0.22\mu\text{m}$ 微滤膜; $0.15\mu\text{m}$ 微滤膜; 相对分子质量 50000(6.6nm)、10000(3.8nm) 超滤膜; Mn、Mg、K 标准储备液 (1.0g/L); HNO_3 、 HCl 等 (均为分析纯); 实验用水为二次去离子水。

(2) 实验方法 样品处理与各级微量元素含量的测定：将原药于 60~65℃ 下烘干至恒重，研磨粉碎待用。准确称取 1.0g 原药，加 20mL 浓 HNO_3 ，静置过夜。在电炉上低温加热，直至棕色烟雾消失，再升高温度加热至冒白烟。冷却后稀释，转移至 50mL 容量瓶中定容。如有不溶物，需分几次加入适量 H_2O_2 加热溶解。以同样方式处理空白溶液 1 份。

另准确称取样品 13g，按初级形态分析流程进行处理：加水适量（以润湿并超过药材 3cm 为宜），在电炉上高温煮沸后改用低温微沸 40min，用中速滤纸过滤得煎液和煎渣。向煎渣中再加适量水，微沸 20min，过滤，合并两次所得煎液，浓缩定容为 100mL。取 20mL 消化测定元素含量。将剩余煎液通过 0.45 μm 滤膜分离可溶态，再用 0.22 μm 滤膜进行过滤，将滤液浓缩定容为 100mL，取其 20mL 消化（可溶态 1）测定各元素含量，将剩余滤液用 0.15 μm 滤膜过滤，滤液浓缩定容为 100mL，再取其 20mL（可溶态 2）消化测定各元素含量，将剩余滤液用相对分子质量为 50000 的滤膜过滤，滤液浓缩定容为 100mL，取其 20mL（可溶态 3）消化测定各元素含量，将剩余滤液用相对分子质量为 10000 的滤膜过滤，滤液浓缩定容为 100mL，取其 20mL（可溶态 4）消化测定各元素含量。根据取样量与浓缩倍数计算各元素在不同可溶态的含量。

除了分析植物中锰的形态外，对土壤、河流沉积物、矿山等环境中锰的分析也为锰形态分析研究中较为活跃的领域。土壤等环境样品中，锰可分为可溶态（I），阳离子交换态（II），碳酸盐结合态（III），铁锰氧化物结合态（IV），有机、硫化物结合态（V）和残渣态（VI）。残渣态一般称为非有效态，这是由于在自然条件下它们不会被释放到水中来。其余五种形态称为有效态，当环境条件发生改变时，这部分重金属可能从沉积物中释放到水中影响水质危害生物体。这些不同的形态可以采用不同的化学消化方法分离，然后用原子光谱测定每种形态的含量，并对环境状况提供评价。从目前的文献情况看，土壤样品中锰的形态分析方法基本类似^[8588]，差异主要体现在土壤样品的处理上，举例予以说明。

5. 黄河（清水河段）沉积物中锰、钴、镍的化学形态研究^[85]

(1) 取样 样品为黄褐色细砂，所取样品迅速装入聚乙烯塑料袋赶尽空气扎紧带回，室温下自然风干后过筛，分成 8 种粒径：小于 40 目，40~60 目，60~80 目，80~100 目，100~120 目，120~200 目，200~300 目，大于 300 目，备用。

(2) 实验仪器和试剂 实验仪器全部用聚乙烯塑料制品，用前装 2mol/L 的硝酸浸泡 48h 以上。LD5-10 离心机、电子天平、日立 Z-8000 偏光塞曼原子吸收分光光度计以及 SHA-水浴恒温振荡器等。

实验所用试剂均为分析纯、优级纯和光谱纯。实验用水为重蒸馏水。

(3) 样品处理 使用的方法为改进的 Tessier 的连续提取法，逐级提取 Mn、Co、Ni 各活性组分。具体实验条件与步骤如下。

① 可溶态 准确称取沉积物 10.0000g，放入聚乙烯塑料瓶中，分两次加入 80mL 水，振荡 2h，离心分离后取上清液待测（25℃）。

② 阳离子交换态 固相洗净后加入 80mL MgCl_2 （1mol/L）溶液，振荡 2h（25℃），离心分离后取上清液待测。

③ 碳酸盐结合态 固相洗净后加入 80mL NaAc （1mol/L），用 HAc （6mol/L）调 pH 值至 5，振荡 5h $[(25\pm 2)^\circ\text{C}]$ ，离心分离后取上清液待测。

④ 铁锰氧化物结合态 固相洗净后加入 80mL $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ （0.4mol/L 在 25% 的 HAc 中），振荡 4h $[(90\pm 2)^\circ\text{C}]$ ，离心分离后取上清液待测。

⑤ 有机、硫化物结合态 固相洗净后加入 3mL HNO_3 （0.02mol/L），50mL 30% H_2O_2 ，用 HNO_3 调 pH 值至 2 左右，振荡 1.5h $[(83\pm 2)^\circ\text{C}]$ ，然后加 30mL 30% H_2O_2 ，用 HNO_3 调 pH 值至 2 左右，振荡 1h $[(83\pm 2)^\circ\text{C}]$ ，冷却至室温，再加 90mL NH_4Ac （1.5mol/L，在 0.02mol/L HNO_3 中），静置 9.5h，离心分离后取上清液待测。

(4) 样品检测 各相提取液中痕量重金属的含量用原子吸收分光光度计测定。火焰法测定 Mn 的具体工作条件为：波长

279.6nm, 狭缝 0.4nm, 灯电流 7.5mA, 空气流速 9.5L/min, 空气压力 1.6kg/cm², 燃气压力 0.30kg/cm², 燃气高度 7.5mm, 燃气流速 2.3L/min。检出限达 0.008μg/mL。

6. 土壤中锰的形态分析方法研究^[86]

(1) 仪器与试剂 岛津 AA-670 原子吸收光谱仪; 岛津 GFA-4A 石墨炉原子化器; La-Zr 涂覆石墨管 (自制); HY-4 调速多用振荡器; pH5-3C 精密 pH 计; CS501 型超级恒温器 (带电接点水银温度计)。NaAc-HAc 缓冲溶液 (pH5.0); 锰标准溶液 (1g/mL); 试剂均为优级纯, 水为高纯去离子水。

(2) 仪器测量条件 分析线波长 279.5nm, 光谱通带宽 1.3nm, 氙灯扣背景。各程序升温起始温度及时间为: 干燥 80-120℃ 30s, 灰化 800℃ 30s, 原子化 2700℃ 7s, 净化 2800℃ 3s。

(3) 试验方法 土壤样品的全量锰和残留态锰用 HClO₄-HNO₃-HF 消化, 其他各形态锰分别按后文的条件浸取。所得的试液及锰标准溶液, 用稀 HNO₃ 或 NaOH 溶液稀释, 以溴酚蓝为指示剂, 将 pH 调至 16 范围内, 在所选定的最佳工作条件下测定。

(4) 浸取条件

① 水溶态锰 在 10mL 的离心管中, 分别称取 1.0000g 烘干、研细并过 100 目尼龙筛的土样, 然后分别加高纯去离子水 10mL, 室温下振荡浸取 2h 后, 取出在 2000r/min 下离心分离 20min。取出清液并过滤, 调节其 pH 值, 并定容于 10mL 比色管中, 待测。

② 吸附态锰 在盛有已浸取过水溶态锰的土壤残渣的离心管中分别加入 pH7.0 的 1.0mol/L 硝酸镁溶液 10mL, 在室温下振荡浸取 5h 后于 2000r/min 下离心分离 20min。取出清液并过滤, 调节其 pH 值并定容于 10mL 的比色管中, 待测。

③ 碳酸盐及强吸附态锰 在已浸取过吸附态锰且洗涤过的土壤残渣中分别加入 pH5.0 NaAc-HAc 缓冲溶液 10mL, 在室温下振荡浸取 6h 后, 于 2000r/min 离心分离 20min, 调节清液的 pH 值并定容于 10mL 比色管中, 待测。

④ 金属有机物络合态锰 在已浸取过碳酸盐及强吸附态锰并清

洗过的残渣中，分别加入 0.10mol/L 的 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液 10mL，室温下连续振荡浸取 20h，调节清液的 pH 值并定容于 10mL 比色管中，待测。

⑤ 铁-锰氧化物结合态锰 在已浸取过金属有机物络合态锰并清洗过的土壤残渣中，加入 pH2.0 的 0.1mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 10mL，在 95℃ 的超级恒温器中水浴浸取 6h，且每隔 20min 取出离心管在振荡器上振荡 2min。在浸取过程中，由于恒温且时间过长，离心管中的水分会随之蒸发，尤以 85℃ 和 95℃ 中的为甚，因此应适时补充适量的去离子水。离心分离后，调节清液的 pH 值并定容于 100mL 容量瓶中，待测。

⑥ 有机结合态锰 将在相同温度下浸取过铁-锰氧化物结合态且洗涤过的残渣，用去离子水少量多次，尽可能地全部转入 50mL 离心管中，在烘箱中于 120℃ 的温度下烘至近干，加入 pH2.0 H_2O_2 5mL，0.02mol/L HNO_3 3mL，在 85℃ 的超级恒温器中水浴浸取 2h 后，加入 pH2.0 H_2O_2 3mL，继续恒温浸取 2h 后，取出冷却。在恒温的过程中，每隔 15min 取出离心管并摇动一次，且在刚开始的 40min 之内，由于反应剧烈产生大量气泡，形成泡沫会溢出管口，因此，要谨防溢出。待冷却以后，分别加入 2mol/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ （含 20% 的 HNO_3 ）溶液 10mL，在室温下振荡浸取 30min。离心分离后，取出清液且调节其 pH 值并定容于 250mL 容量瓶中，待测。

第八节 铝的化学形态分析

一、铝的化学形态及其毒性

铝是地壳中含量最丰的金属元素，约占地壳质量的 8%，以氧化物的形式广泛存在于岩石和土壤中，在人们的生产和生活实际中，金属铝也是使用较多的材料之一，对铝的分析研究日益受到人们重视。从化学角度考虑，由于铝为两性元素，可与酸和碱反应生成铝化合物，因此铝的存在形式较多，如单质铝、金属铝盐、铝酸

盐、偏铝酸盐、铝的其他络合物等，因此其可能的存在形式较为复杂，测定铝在天然水体、土壤等环境样品中含量与形态，对理解铝的环境化学与其毒性至关重要，分析铝在动植物组织中的存在形态与含量有助于我们了解其生物活性与毒性机理。

同其他元素一样，铝的毒性也取决于化学形态，如金属铝以及以稳定形态存在的铝几乎无毒，但离子形式存在的铝则对人们的健康以及其他生物体存在一定的毒性。已有证据表明，人体含铝量过多会损害骨骼使骨质软化、红细胞减少，造成人的衰老；进入人体中的铝还会导致一系列神经系统疾病，如早发性痴呆、老年痴呆症、阿尔茨海默症、帕金森症、透析脑病、骨软化和贫血症等。某些形态的铝会对植物和动物的生长造成影响，如水体中溶解态铝的增加会造成鱼类及水生生物大量死亡。

环境与生物体系中铝的毒性与其在水溶液中性质有关。测定总铝意义不大，因为不同形态铝的毒性相差甚远。在水生体系中铝的形态十分复杂：主要有自由铝 (Al^{3+})、羟基铝络合物 [AlOH^{2+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$]、单核氟化铝 (AlF^{2+} 、 AlF_2^+ 、 AlF_3)、单核硫酸铝 (Al-SO_4^+) 以及天然有机配体形成的有机铝 (Al-*Org*) 和聚合铝 (Al-Poly) 等。它们的分布取决于体系的 pH 值，不同配体浓度和总溶解有机碳等。生物毒理学证明无机单核铝 Al^{3+} 、 AlOH^{2+} 和 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 毒性最大，聚合铝 Al-Poly 次之，而 Al-F 和 Al-*Org* 毒性大为降低甚至消失。所以对铝的形态进行分离测定是一个引人关注而又十分重要的课题。然而，对环境生物样品中铝形态进行直接测定具有相当难度：天然水中参与铝的动力学竞争反应的各种物种以及存在的形态数量繁多；在环境和生物的水相体系中总铝含量较低，从清澈中性水域和生物体内的微克/升级到棕色沼泽或低 pH 值水域的 mg/L 数量级；有机物和其他物质对测定有明显干扰；特别是当一种形态发生变化时往往会导致另一种形态也随之而改变，从而增加了测定的难度。

目前，得到广泛认同的铝形态分布为：在 $\text{pH} < 4$ 时自由 Al^{3+} 占主导地位；在 $\text{pH} 4 \sim 6$ 之间易变形态铝如 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、

$\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 AlF_2^+ 、 AlF_2^+ 、 AlSO_4^+ 、硅氧基化铝和磷氧基化铝占主导地位；在 $\text{pH} > 5$ 后才可能开始出现 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ，在 $\text{pH} 8$ 左右该形态占主导地位。通常将自由 Al^{3+} 和易变形态铝视为有毒形态（也有观点认为铝形成氟，磷氧基化及有机络合物后毒性降低）。对于复杂样品，铝除了可能形成易变形态无机或有机铝外，还可能形成稳定态有机铝或胶态聚合铝。如果能将各种铝形态一一分离，然后再分别测定，是今后发展的方向之一。

二、铝的化学形态分析方法

铝的化学形态可以用多种方法进行分析，如络合比色法、分光光度法，原子吸收光谱法，原子发射光谱法，色谱法及各种电化学方法，波谱方法等，已有不少论文做过总结^[8998]，现将国内近年来的部分研究工作介绍如下。

1. 铬天青 S 光度分析法分析环境样品中铝的形态^[99]

对于环境样品中总铝、可溶铝、有机铝、无机铝、颗粒铝的分离及分析方法，可采用直管式阳离子交换树脂柱富集及分离有机与无机铝，铝的测定用 Al-CAS(铬天青 S)-OP 三元络合物分光光度法，检测下限为 $4\mu\text{g/L}$ Al。该法可进行河水、茶水中铝的形态分析。

(1) 仪器与主要试剂 PU-8800 分光光度计；Beckman $\Phi 71$ 型酸度计；直管式玻璃交换柱（内径 0.7cm，长 10cm）。

Al(Ⅲ) 标准溶液： $\rho(\text{Al}) = 1\text{g/L}$ ，采用优级纯的 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中配制，用时逐级稀释成 $\rho(\text{Al}) = 1\text{mg/L}$ 的工作溶液；732 型强酸性阳离子交换树脂：取市售树脂若干克，先后用 3mol/L HCl 和 0.5mol/L NaOH 溶液浸泡，再用去离子水洗涤，至无铝空白，处理好的树脂装柱，树脂床高约 5.5cm；铬天青 S (CAS) 溶液： $\rho(\text{CAS}) = 1\text{g/L}$ ，含乙醇 ($\varphi = 50\%$) 的水溶液；OP ($\varphi = 0.3\%$) 水溶液；柠檬酸钠；变色酸；EDTA 和腐殖酸；HAc- NH_4Ac 缓冲溶液 $\text{pH} 7$ （称取 300g NH_4Ac 溶于水，过滤于 1L 容量瓶中，加 7mL 冰醋酸，用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 HAc 调节至 $\text{pH} 7$ ）。

(2) 实验方法 将装好的树脂柱用 0.5mol/L NaOH 溶液转成钠型, 以去离子水洗至中性备用。取一定量 Al(III) 标准溶液按实验条件需要调节成不同 pH 值, 加入不同的有机络合剂(柠檬酸、腐殖酸等)络合铝, 以 1mL/min 流速通过交换柱, 用 CAS 分光光度法检查流出液中有机铝与无机铝分离效果。

(3) CAS 分光光度法测定铝 移取含 0 、 $0.2\mu\text{g}$ 、 $\cdots$ 、 $10\mu\text{g}$ Al(III) 的标准溶液于 25mL 比色管中, 加 1mL 新配制的 10g/L 抗坏血酸溶液, 1 滴 1g/L 对硝基酚指示剂, 以 0.5mol/L NaOH 溶液调至溶液变黄色, 再以 0.5mol/L HCl 溶液调到无色并过量 0.5mL , 加 1.50mL CAS 显色液, 1mL OP 溶液, 5mL $\text{HAc-NH}_4\text{Ac}$ 缓冲溶液(每加一种试剂均摇匀), 以水稀释至 25mL 刻度, 30min 后用 1cm 比色池, 在分光光度计上于 610nm 处测定吸光度。

(4) 茶水中铝的形态分析

① 茶叶中总铝的测定 取自然干燥的茶叶 1.000g 于瓷坩埚中, 放置灰化炉中从低温升至 600°C 并保持 1h 。取出冷却, 移入小烧杯中, 加 4mL 浓 HNO_3 消化, 蒸至 2mL 左右, 加 1mL , HClO_4 至冒尽白烟, 加 1mL HCl 及少量水溶解残渣, 移入 250mL 容量瓶中, 取部分溶液按上述 CAS 分光光度法测定铝。

② 茶水的制备 取自然干燥的茶叶 1.000g , 用 200mL 煮沸的去离子水浸泡 20min (中间搅动 $2\sim 3$ 次), 用倾泻法倒出茶水, 再用 200mL 沸水泡 20min , 倒出茶水, 最后用 100mL 沸水浸泡 20min , 倒出茶水, 三次茶水合并 (500mL), 冷却至室温备用。

③ 茶水中总铝的测定 取 $5\sim 10\text{mL}$ 制备的茶水于小烧杯中, 加热蒸至 $1\sim 2\text{mL}$, 加 4mL 浓 HNO_3 , 盖上表面皿破坏有机物到近干, 再加 1mL HNO_3 蒸干, 加 1.5mL HCl 赶 HNO_3 , 蒸干。加几滴 HCl 及水, 煮沸, 取下, 冷却后移入 25mL 比色管中, 按上述 CAS 分光光度法测定茶水中总铝。

④ 茶水中可溶铝的测定 将制备的茶水用 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜过滤, 取 $5\sim 10\text{mL}$ 滤液于小烧杯中, 按③的方法破坏有机物及测定。

⑤ 茶水中有有机铝的测定 取 15mL 经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤的滤液, 以 $1\text{mL}/\text{min}$ 流速通过 Na^+ 型阳离子交换树脂, 流出液弃去 (平衡交换柱), 再准确移取 10mL 通过树脂柱, 流出液用小烧杯承接, 以下破坏有机物及测定同③。

⑥ 茶水中无机铝和颗粒铝的计算 茶水中的无机铝由可溶铝减去有机铝求得, 颗粒铝由总铝减去可溶铝求出。

⑦ 树脂的再生 由于茶水中有有机物很多, 在交换过程中有部分有机物滞留在树脂上, 使树脂颜色变成棕黄色。为了使树脂再生, 应先用 $0.5\text{mol}/\text{L}$ NaOH 溶液将有机物洗净 (树脂恢复到原色), 然后用 $3\text{mol}/\text{L}$ HCl 洗其他杂质, 最后用 $0.5\text{mol}/\text{L}$ NaOH 溶液转成 Na^+ 型, 用水洗至流出液为中性备用。

(5) 天然水体中铝的形态分析 按图 5-3 所示流程进行。

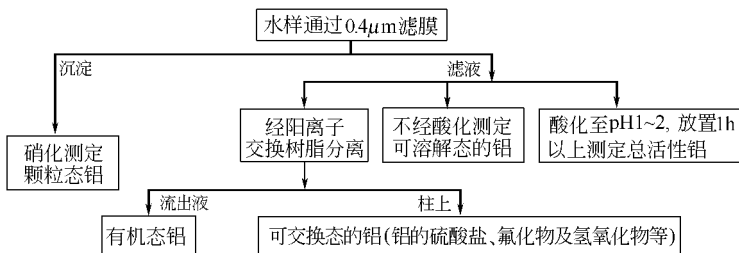


图 5-3 水的形态分析流程

2. 铬天青 S 光度分析法分析环境水样品中铝的形态^[100]

采用铬天青 S 光度法对环境水中的总铝和各主要形态铝进行分析, 利用简单易行的紫外吸收表征水中有机物污染程度和颗粒物含量。

(1) 仪器与主要试剂 752 型紫外光栅分光光度计; 722 型光栅分光光度计; pH S-2C 精密 pH 计; $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜。

732 Na 型阳离子交换树脂: 取市售树脂若干克, 分别用 $3\text{mol}/\text{L}$ HCl 和 $0.5\text{mol}/\text{L}$ NaOH 溶液浸泡, 再用蒸馏水洗涤至近中性, 装入 50mL 柱中, 树脂床高约 10cm, 内径 1cm。

铝标准溶液：用优级纯 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 配制 $\rho(\text{Al}^{3+}) = 1.0\text{g/L}$ 的储备液，工作时稀释成 2.0mg/L 的工作液；铬天青 S 溶液： $\rho(\text{CAS}) = 0.5\text{g/L}$ 水溶液；缓冲溶液： 400g/L 的六次甲基四胺水溶液； 20g/L 的抗坏血酸水溶液（此溶液现配现用）； 1g/L 百里酚蓝溶液（含 $\varphi = 20\%$ 乙醇）；分析纯 H_2SO_4 和 HNO_3 。

（2）水样的采集及保存 采集滇池七个常规监测点的水样，于聚乙烯瓶中，在 4°C 的条件下储存。

（3）形态分离及测定 形态分离步骤及主要的化学形态分类见图 5-4。过树脂柱流速控制在 $2 \sim 3\text{mL/min}$ 。各形态的计算方法为：颗粒态铝 = $A - B$ ；聚合/胶体及强结合铝 = $B - C$ ；溶解无机铝 = $B - D$ ；溶解无机单体铝 = $C - E$ 。

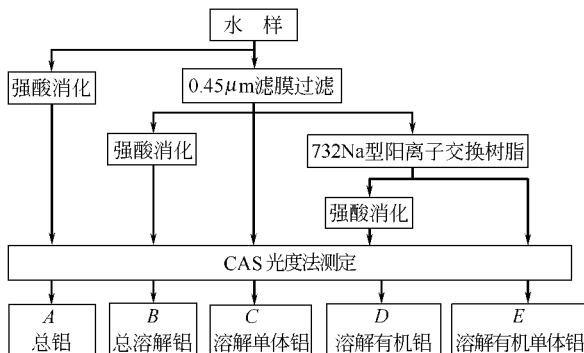


图 5-4 样品形态分离步骤流程图

① 强酸消化方法 取适量水样，加入 2mL 浓 HNO_3 ，加热蒸发至余下 $1 \sim 2\text{mL}$ 时，稍冷，加入 0.5mL 浓 H_2SO_4 ，加热至大量白烟冒尽，稍冷，加 5mL 6mol/L HCl 温热溶解残渣，补加适量蒸馏水，若仍有沉淀，需过滤后再用 CAS 法测定。

② CAS 光度法测定铝 取适量样品于 25mL 比色管中，滴入 2 滴百里酚蓝指示剂，用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液颜色由红变黄，再用 0.6mol/L HCl 返滴至黄色刚好消失，补加 1mL 0.6mol/L HCl ，加入 1mL 抗坏血酸溶液，放置 2min ，加入 2mL CAS 溶液，

2mL 六次甲基四胺溶液, 用蒸馏水定容, 摇匀, 放置 5~10min 后, 于波长 552nm 处以试剂空白为参比测定吸光度。

③ 紫外 (UVA) 测定方法 新鲜水样装入 1cm 比色皿中, 以不含有机物的蒸馏水为参比, 分别在 254nm 和 365nm 测定吸光度 A_{254} 和 A_{365} , 则 $A_{UV} = A_{254} - A_{365}$ 代表水体有机污染物含量 (因为生活污水、工业废水的排放使天然水体中含有许多有机污染物, 尤其含有芳香烃和双键或羰基的共轭体系, 在紫外光区 254nm 有强烈吸收, 减去 365nm 处的吸收值是为消除悬浮物的影响); 由于悬浮物 (SS) 和 UVA_{350} 相关性较大 (r 为 0.990), 根据实验, UVA_{365} 与 UVA_{350} 非常接近, 因此改用 UVA_{365} 代表颗粒物含量。

3. 铬蓝黑 R-示波计时电位法快速测定天然水不同形态铝^[101,102]

有文献^[101]采用铬蓝黑 R (EBBR) -示波计时电位法分别在酸性和碱性条件下直接检测天然水中的无机单核铝 $[Al_i]$ 和总单核铝 $[Al_a]$ 浓度。并用该法测定了酸消化水样中的总铝 $[Al_T]$, 由 $[Al_a] - [Al_i]$ 间接得到有机单核 $[Al_o]$, $[Al_T] - [Al_a]$ 得到酸溶态铝 $[Al_r]$, 从而实现了水中 5 种 Al 形态的电化学测定。实验条件和结果如下: 在碱性 pH8.0 的 0.5mol/L KCl+0.1mol/L $Na_2B_4O_7$ 缓冲溶液中, EBBR 切口为 $E_{p1} = -0.60V$, 加入铝后出现新切口, $E_{p2} = -1.05V$, 检测线性范围为 $5 \times 10^{-7} \sim 7 \times 10^{-5}$ mol/L, 检测下限为 2×10^{-7} mol/L, 在 5×10^{-6} mol/L Al 时相对标准偏差为 4.6% ($n=10$)。分别在酸性和碱性条件下测定了水样中的铝浓度, 发现在酸性下测定的是无机单核铝, 而在碱性下则是总单核铝 (包括无机单核铝和有机单核铝两部分)。

(1) 仪器与试剂 示波计时电位仪 (自组装), 采用三电极系统 (挂汞为工作电极, 饱和甘汞为参比电极, 钨棒为对电极)。电极使用前在 2mol/L NaAc-HAc 底液中以交流示波电解方式预扫 30min, 直至形成稳定的 $dE/d(t-E)$ 曲线), 即可用于测定。SR-8 双踪示波器 (灵敏度为 $X=0.5V/cm$, $Y=5mV/cm$); PXD-12 型数字式离子计; 79-1 型磁力加热搅拌器; CS501 型超级恒温仪。

实验控制恒温 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

0.5mol/L KCl+0.1mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH8.0) 缓冲溶液: 称取一定量 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 KCl 固体, 用适量水溶于烧杯中, 再用 0.5mol/L HCl 溶液调节其 pH 值为 8.0, 转移到 250mL 容量瓶中, 稀释到刻度; 0.01mol/L 铬蓝黑 R: 称取 0.4164g 铬蓝黑 R 溶于水定容到 100mL; 0.01mol/L 铝储备液: 称取 0.06748g 光谱纯铝粉, 用 1:1 HCl 使其溶解, 再转移到 250mL 容量瓶中, 稀释到刻度。实际使用时按需稀释。所用试剂均为分析纯。实验用水均为二次亚沸重蒸水。

(2) 实验方法 将一定量的 Al 标准溶液移至 100mL 容量瓶中, 加入 10mL 0.01mol/L 铬蓝黑 R 溶液, 用适量缓冲液 (pH8.0) 定容。量取 25mL 溶液于电解池中, 插入电极, 开启搅拌器使 $dE/d(t-E)$ 曲线) 出现两端稳定亮点和稳定示波图, 量取切口深度。实际样品测定步骤基本同上一致。

(3) 水样处理 为进行形态区分测定, 参照相关文献的水样预处理方案将每一水样均分为三份:

① 酸消化水样 原始水样酸化至 pH1 用于测量总铝 $[\text{Al}_T]$;

② 过滤水样: 将原始水样用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 用于测量无机单核铝 $[\text{Al}_i]$;

③ 酸消化过滤水样: 在过滤水样中加入 1:1 HNO_3 , 调节 pH 至 1, 消化 24h, 用于测量总单核铝 $[\text{Al}_a]$ 。

$$\text{有机单核铝 } [\text{Al}_o] = [\text{Al}_a] - [\text{Al}_i]$$

$$\text{酸溶态铝 } [\text{Al}] \text{ 酸溶态} = [\text{Al}_T] - [\text{Al}_a]$$

除铬蓝黑 R-示波计时电位法快速测定天然水不同形态铝外, 也可用邻苯二酚紫^[103]、氯磺酚 S^[104]、钙镁试剂^[105]、铍试剂 III/钼色素双偶氮染料^[106]、染料^[107]、酸性铬深蓝^[108]、酸性媒染紫^[109,110]示波计时电位法测定天然水和饮用水中铝。

4. 离子交换/8-羟基喹啉荧光法分别测定天然水中的无机和有机单核铝^[111,112]

采用离子交换/氯仿萃取-8-羟基喹啉荧光法 (8-Ox-CF-EF) 分

别测定天然水样中的无机和有机单核铝，该法优点是可以直接测定水中的无机单核铝，减少了实验误差。

(1) 仪器和试剂 P-E LS-50B 型发光光度计；Varian AA-475 原子吸收光谱仪，Varian GTA-95 石墨管；Beckman 900 型 TOC 碳素分析仪；Orion-1 型 pH 计；0.45 μ m 过滤膜。

阳离子交换柱：Na 型 732 阳离子交换树脂（粒度 1.0 ~ 3.0mm）。按相关文献方法进行树脂的预处理并填充成 10.4cm $\times$ ϕ (0.7cm) 的玻璃离子交换柱。对铝的突破曲线表明：该柱对 Al 的突破量为 2.26mmol。由于一般水样中铝浓度较低（ 10^{-6} ~ 10^{-5} mol/L 数量级），而每次检测水样不超过 100mL，因此交换吸附的铝量在 10^{-7} ~ 10^{-6} mol 数量级，所以该柱可以适用于大量水样的连续分离。

(2) 无机和有机单核铝的分离测定 将过滤水样通过 732 型阳离子交换柱，调节流速为 2mL/min，收集流出液，再用 10mL 丙酮冲洗（以除去黏附于树脂上的少量有机铝化合物），合并两部分溶液后，在其中依次加入 5mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - NH_4Ac 缓冲液（1mol/L，pH6.8）、2mL 2% 8-Ox-1mol/L 醋酸溶液，然后以 6mol/L 的氨水调节水相 pH 值至 8.5。用新蒸氯仿约 50mL 萃取两次（均 15s），萃取液经过滤至 50mL 容量瓶中，以氯仿稀释至刻度，然后做荧光读数。接着用 10mL 1mol/L HCl-1mol/L NaCl 溶液对交换柱进行洗脱，同样方法测定洗脱液中的 $[\text{Al}_i]$ 及 $[\text{Al}_a]$ 。

5. 用离子交换/ICP-AES 联用技术研究溶液中配合铝的形态及分布^[113]

以阳离子交换微柱分离与 ICP-AES 检测联用技术为分离/检测手段，研究了不同配体配合物体系中铝的形态及其分布。

(1) 主要仪器 WPG-100 型 1m 平面光栅光谱仪，光栅刻线 1200 条/mm，闪耀波长为 290nm；2kW 高频等离子体发生器，入射功率 1.1kW；常规石英炬管，同轴型气动雾化器，双层玻璃雾化室；HL-2 型恒流泵；Mettler Toledo 320-S pH 计。

(2) 试剂与标准溶液 Al 标准溶液（1.000g/L）：准确称取

1.7570g $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (AR) 溶于二次蒸馏水中, 并定容至 100mL; 氟化钠的标准溶液 ($1.48 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$); 磷酸钠标准溶液 ($1.48 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$); 柠檬酸钠标准溶液 ($1.48 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$); 草酸钠标准溶液 ($1.48 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$); Na_2EDTA 标准溶液 ($1.48 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$); 实验所用盐酸、氨水及氯化铵均为分析纯; 所用水均为二次去离子水。

(3) 不同配比的低分子量铝配合物 (LMW-Al) 溶液的制备 为考察 LMW-Al 的不同配比对铝形态的影响, 制备了相应摩尔比的 LMW-Al 的溶液。取 0.4mL 铝标准溶液 (1.000 g/L) 和不同量 (根据摩尔比确定) 的低分子量络合剂的标准储备液 ($1.48 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$), 混合后, 用稀盐酸和氨水调节 pH 值至 6.0, 定容 100mL, 振荡均匀, 备用。在配制 Al-EDTA 时, 将溶液在 80°C 水浴中保温 24h, 以保证 Al 与 EDTA 能够完全络合。

(4) 微柱的制备 准确称取 100mg 上述树脂, 装入自制的 PTFE 微柱 ($20\text{mm} \times 4.0\text{mm i.d.}$) 中, 两端填充少许玻璃棉, 旋紧端螺帽, 将微柱接入 FI 流路。先用二次水冲洗, 然后用 pH6.0 的 0.1 mol/L 的 NH_4Cl 溶液平衡, 备用。

(5) 分析步骤 取 10mL 试液调节至所需 pH 值后, 通过蠕动泵引入微柱体系进行分离, 收集相应的流出物, 然后用少量 pH6.0 的 0.1 mol/L NH_4Cl 溶液冲洗微柱; 最后, 保留在微柱上的待测物用 1.0 mol/L HCl 溶液洗脱, 收集相应的流分。上述收集的流分中的铝用 ICP-AES 检测, 计算其含量及分布。

6. 流动注射小柱预富集-石墨炉原子吸收联用分析茶汤和水样中不同形态的铝^[114]

将装有 8-羟基喹啉修饰的玻璃小珠 (8-Q-G) 或 Amerlite XAD-2 聚苯乙烯小球 (XAD-2) 的微型富集分离柱接入流动注射-石墨炉原子吸收联用系统, 分析茶汤和水样中不同形态的铝。选择不同的富集分离条件, 样品中的铝可被分为与 8-羟基喹啉快速络合的无机态铝、有机疏水态铝和总铝等几个种类。

(1) 仪器与试剂 PE4100ZL 石墨炉原子吸收光谱仪和 PE

FIAS 200 流动注射分析仪, HCl 灯电流 30mA, 分析波长 309.3nm, 狭缝宽度 0.7nm, 灰化温度 1200℃, 原子化温度 2350℃。

Pierce 公司的 8-Q-G 直接使用; Merck 公司的 XAD-2 树脂研磨后取 80120 目间的颗粒使用; 小柱为 P-E 公司的空柱, 自行填装所需的富集固定相; Merck 公司的 Al 标准溶液; 色谱纯甲醇; 亚沸重蒸 HNO_3 ; 18M Ω /cm 超纯水; 茶叶。

(2) 试样的制备 茶叶样品干燥后用研钵磨碎, 在塑料瓶中存放。称取 0.30g 样品于烧杯中, 加入 25mL 开水, 盖一表面皿于烧杯上, 将烧杯置于电热板上, 使杯中物微沸 5min, 冷却后, 将烧杯中的茶汤和茶末转移至一已称重的具塞瓶中, 加水至其重量为 30.30g+瓶重。于是, 得 10g/L 的茶汤。茶汤经离心机离心后, 取清液备用, 制得的样品可在冰箱内存放 40h。自来水和湖水样在分析当日采集, 经 0.45 μm 滤膜过滤后备用。

(3) 样品测试 设置好流动注射分析仪的管道及各仪器的参数后, 运行流动注射分析程序, 自动进样器便将样品依次送往流路的位置。每样重复进样三次。对于 8-Q-G 体系, 每次进样消耗样品 0.5mL, 淋洗剂为 10% HNO_3 ; 对于 XAD-2 体系, 每次进样耗样 1.0mL, 淋洗剂为甲醇。原子吸收光谱数据由原仪器配备的计算机软件处理。石墨炉法直接测试样品中的总 Al 时, 原子吸收仪器参数不变。每样亦重复进样三次。

7. Al-Ferron 法表征颗粒物悬浮体系中聚合铝凝聚絮凝形态^[115]

(1) 实验试剂 NaOH 溶液: 称取一定量的 NaOH 溶解于蒸馏水中, 配成 1L 溶液, 并进行标定。HCl 溶液: 量取一定体积的分析纯 HCl, 稀释于 1L 容量瓶中, 并进行标定。Al 标准溶液: 准确称取 0.0675g 纯 Al 片 (纯度为 99.99%), 用 50mL 1:1 HCl 溶解, 溶解后用去离子水稀释至 250mL, 即为 0.01mol/L 的储备液, 然后取 50mL 0.01mol/L 的 Al 储备液, 用去离子水稀释至 500mL, 即为 10⁻³mol/L 的 Al 标准液。

(2) Al-Ferron 法

① 试剂 A(0.2% Ferron 水溶液) 在 800mL 煮沸过的去离子水中加入 2.0g Ferron 分析纯试剂,而后转入 1L 容量瓶中稀释至刻度线,用磁力搅拌溶解,过滤其不溶物后于冰箱中保存;试剂 B(20% NaAc 溶液):将 50g 无水 NaAc 溶解于适量水中,而后转入 250mL 的容量瓶稀释至刻度线;试剂 C(1:9 稀盐酸):将 100mL 浓盐酸溶于适量水中,而后转入 1L 的容量瓶中稀释至刻度线;Ferron 比色液:按 2.5:2:1 的比例将试剂 A、试剂 B、试剂 C 混合即得。

② Al-Ferron 标准曲线的制备 分别移取 Ferron 比色液 5.5mL 至 6 个比色管中,然后分别移取 Al 标准液 0、0.5mL、1.0mL、1.5mL、2.0mL、2.5mL 于各比色管中,加蒸馏水稀释至 25mL,上下摇动使均匀混合。然后移入 1cm 比色皿中,于 366nm 处用 DU-650 (Beckman) 分光光度计测定其吸光度,制作标准曲线。

(3) 聚合铝的制备方法 用 EDTA 容量法标定 1mol/L $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (化学纯) 储备液,用移液管移取一定体积至 100mL 烧杯中,在搅拌条件下加入一定的去离子水,边剧烈搅拌边用 0.5mol/L NaOH 溶液缓慢滴加到预定的 B 值 (碱化度),然后转移到 50mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度线,静置熟化 24h,即为预制的聚合铝样品。

(4) 形态分析 采用 Al-Ferron 逐时络合比色法。操作步骤为:向预先已加入 5.5mL Ferron 络合比色液的 50mL 烧杯中,加入一定的去离子水,而后在磁力搅拌下迅速加入采集的适量体积的水样,混合均匀后立即注入比色皿中,于 366nm 处用 DU-650 (Beckman) 分光光度计测定其吸光度,每隔 1min 逐时测定吸收值的变化,测定时间为 120min。

8. PCV 络合比色法和 Ferron 逐时络合比色法测定天然水体及生活饮用水中铝的含量及形态分布^[116]

(1) 试剂

① PCV 络合比色法所需试剂及材料 0.0375% 邻苯二酚紫溶

液, 0.1%邻菲咯啉-盐酸羟胺溶液, 30%六次甲基四胺缓冲溶液, 铝标准溶液, 用于强酸降解的分析纯浓盐酸, Amberlite IR-120 钠型阳离子交换树脂柱。

② Ferron 逐时络合比色法所需试剂 一次性混合加入法制备 Ferron-缓冲络合比色溶液, 内含 0.2% Ferron 溶液、0.01% 邻菲咯啉溶液、35% 醋酸钠溶液、10% 盐酸羟胺溶液。

(2) 样品形态分离技术和铝的测定方法 (见参见图 5.4)

① PCV 络合比色法 样品酸降解时间为 24h, 然后依次向样品中适量加入邻菲咯啉混合液、邻苯二酚紫溶液及缓冲溶液, 混合均匀并静置 4 至 10min 后比色测定; 对于非酸解样品须将缓冲溶液与浓盐酸同时加入。

② Ferron 逐时络合比色法 按一定比例向样品中适量加入配制的一次性 Ferron 混合比色溶液, 并立刻开始逐时络合比色测定, 时间周期为 1120min。铝的含量测定采用 Beckman DU-650 型扫描紫外-可见分光光度仪。

9. 土壤中铝的溶出及形态研究^[117]

用连续提取法研究 KCl、NH₄Ac、HCl 和 NaOH 四种化学浸提液对土壤中铝的溶出, 溶出铝用羊毛铬花菁 R 比色法测定。

(1) 土壤铝的浸提方法 土壤预处理和 4 种土壤浸提液配制主要按有关文献进行, 但在土壤浸提过程中采用连续提取方法, 具体操作步骤如下。

① 1mol/L KCl 提取 取 0.200g 土壤于离心管中, 加入 10.0mL 浸提液, 在康氏振荡器上振摇 30min 后以 5000r/min 离心分离 15min, 倾出上清液, 用去离子水洗涤残渣。

② 1mol/L NH₄Ac 提取 取上步残渣, 用 10.0mL 浸提液, 振摇后离心分离, 倾出清液, 洗涤残渣。

③ 1mol/L HCl 提取 取上步残渣, 用 10.0mL 浸提液, 振摇后离心分离, 倾出清液, 洗涤残渣。

④ 0.5mol/L NaOH 提取 取上步残渣, 用 10.0mL 浸提液, 振摇后离心分离, 倾出清液。

(2) 铝的分析方法

① 显色液 称取 0.050g 羊毛铬花菁 R(ECR)粉末和 0.180g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTA) 表面活性剂, 用 0.1mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液定溶于 100mL 容量瓶中, 得 1.0mmol/L ECR + 5.0mmol/L CTA 显色液, 或只取 ECR, 同法配制 1.0mmol/L ECR 显色液 (用于测定 Al 含量较高的样品)。

② 抗坏血酸 (0.1%) 称取 0.050g 抗坏血酸, 置于 50mL 容量瓶中, 用 0.01mol/L H_2SO_4 稀至刻度。此溶液用时配制。

③ 缓冲液 称取 68g $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 用去离子水溶解, 再加 20mL 1mol/L HAc, 最后用去离子水稀至 500mL。此溶液的 pH 值为 6。

④ ECR-CTA 比色法 于 25mL 容量瓶中加入 10mL 去离子水及铝标准溶液 (0, 0.5 μg , 1.0 μg , 1.5 μg , 2.0 μg , 2.5 μg Al^{3+}), 加入 0.5mL 抗坏血酸 (0.1%), 摇匀, 放置数分钟后, 加入 50mL 缓冲液, 摇匀, 再加 2.5mL 显色液, 用去离子水稀至刻度, 约 15min 后于 582nm, 1cm 比色皿, 试剂空白参比, 测吸光度。工作曲线的线性回归方程为 $y = 7.185x - 0.124$, 相关系数 $r = 0.9986$ 。

⑤ 提取液中铝的分析 用 1mol/L KCl, 1mol/L NH_4Ac 提取液分离后, 取 5.00mL 提取液置于 50mL 容量瓶内加水至刻度。1mol/L HCl, 0.5mol/L NaOH 提取液分离后, 取 2.00mL 提取液, 加水至约 35mL, 分别用 0.5mol/L NaOH, 1mol/L HCl 调节 pH 值约 3 左右, 转至 50mL 容量瓶内, 用水稀至刻度。取一定体积的上述稀释液, 用 ECR-CTA 或 ECR 比色法测定提取液中的铝含量。4 种提取液中铝的回收率为 93%~98% 之间。

第九节 锑的化学形态分析

一、锑的化学形态及其毒性

锑的元素符号为 Sb, 化合价为 +3 价和 +5 价。锑及其化合物

在工农业生产中有重要用途，如玻璃、陶瓷工业、纺织材料的阻燃剂、塑料添加剂、涂料有添加剂、半导体、合金、颜料等。

环境中 Sb 的来源包括岩石风化、水土流失、采矿、冶炼及废物的焚烧等，与其他元素一样，锑及其化合物的理化性质、毒性大小取决于锑的氧化态及其结合体。不同价态无机锑化合物的毒性大小顺序为： $\text{Sb(0)} > \text{Sb(III)} > \text{Sb(V)}$ ，有机锑化合物的毒性一般较无机锑小。 Sb(III) 的毒性是 Sb(V) 的 10 倍左右，它与红细胞具有高亲和性，它损害肺、肝、心、肾及神经系统，长期接触可产生硅肺或肺梗死，锑化氢的吸入会损害红细胞并引起溶血作用及肾损害，导致休克。 Sb_2O_3 被认为是致癌物质。锑化合物可刺激人体呼吸道，引发肺尘炎和其他一些疾病。虽然环境中的锑浓度一般都很低，但它可通过工业排放和自然活动（如火山运动）而逐渐积累。近年来，锑的形态分析逐渐受到人们的重视，池泉等^[118]已对锑的形态分析方法进行了总结。

二、锑的化学形态分析

1. 交联壳聚糖吸附、氢化物发生-原子吸收光谱法分析锑的形态^[119]

在 pH2 时，交联壳聚糖(CCTS)对 Sb(III) -吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)和 Sb(V) -APDC 的吸附率分别为 96% 和 98%。吸附后，利用 Sb(III) 和 Sb(V) 形成氢化物的不同条件分别测定，建立了氢化物发生原子吸收（HGAAS）测定水中痕量 Sb(III) 和 Sb(V) 的方法。该法在 $0 \sim 50 \mu\text{g/L}$ 范围内成线性关系，线性方程为 $A = 0.0122c + 0.0255$ ，检出限为 60 ng/L ，回收率为 95%~107%，相对标准偏差为 2.1%~5.6%。

(1) 主要仪器和试剂 日立 180-80 型偏振塞曼原子吸收分光光度计和锑空心阴极灯；磁力搅拌器；DF-801 型 pH/mV 计。

Sb(III) 标准溶液：准确称取一定量的光谱纯 Sb_2O_3 加适量浓 HCl 溶解配成为 1.0 g/L ； Sb(V) 标准溶液：用浓 H_2SO_4 和 KMnO_4 氧化 Sb(III) 标准溶液； KBH_4 (10 g/L)：于 100 mL 水中溶解 0.25 g KOH(AR)，再加 1 g KBH_4 ，搅拌溶解，过滤后装瓶，此

溶液在使用的当天配制；APDC (5g/L)；盐酸为优级纯；其余试剂为分析纯；亚沸重蒸水。

(2) 氢化物发生-原子吸收测定 Sb(Ⅲ) 条件 分析线波长 217.6nm, 狭缝 1.3nm, 灯电流 10mA, 空气流量 9L/min, 乙炔流量 1L/min, 塞曼扣背景测量峰高。发生氢化物的条件盐酸浓度 2mol/L; 10g/L KBH_4 2mL, 净化时间 0s; 反应时间 10s; 清扫时间 30s; 载气 (Ar) 流量 0.5L/min。

(3) 实验方法 CCTS 的制备: 称取 6.0g 可溶性 CTS 溶于 320mL 1% 的醋酸溶液中, 制成透明黏液, 在剧烈搅拌下缓慢滴加 6mL 环氧氯丙烷, 然后逐渐滴加 50mL 5% 的 NaOH, 继续反应 18h, 得白色悬浮固体, 抽滤后, 水洗至中性, 再用少量丙酮洗涤, 抽滤, 烘干, 研磨, 用 9 号 (200 目) 分样筛筛分后备用。

Sb 的吸附和测定: 待测溶液加入 0.5mL 的 APDC, 调至 pH 值为 2, 加入 10mg CCTS, 在恒温摇床上振荡 40min, 过滤, 用 pH2 的水溶液洗涤 CCTS 两次, 弃去滤液, 滤渣用 5mL HAc-NaAc 缓冲溶液转入发生瓶中测定 Sb(Ⅲ)。测定 Sb(V) 时, 用抗坏血酸+硫脲使 Sb(V) 还原至 Sb(Ⅲ) 后, 调酸度到 2mol/L 测定。

2. 流动注射离子交换分离、HG-AFS 测定土壤中水溶态锑(Ⅲ)和锑(V)^[120]

用流动注射离子交换微柱分离富集 HG-AFS 测定土壤水溶态 Sb(Ⅲ) 和 Sb(V), Sb(Ⅲ) 和 Sb(V) 的检出限 (3σ) 分别为 0.11ng/mL 和 0.08ng/mL, 相对标准偏差 (RSD, $n=11$) 分别为 3.1% 和 5.0%, 加标回收率在 87.8%~112.2% 之间。

(1) 仪器及工作条件 AF-610 型原子荧光光谱仪, 工作条件为: 负高压 280V、灯电流 60mA、辅助电流 30mA; 锑高强空心阴极灯; JTY-1B 型流动注射多功能溶液自动处理系统 (自制); KS 型康氏振荡器; 80-2B 型离心机。

(2) 主要试剂 Sb(Ⅲ) 的标准储备液 100 $\mu\text{g/mL}$: 称取 0.01191g Sb_2O_3 加入 10mL 浓盐酸, 溶解后移入 100mL 容量瓶中定容, 于 4℃ 保存; 100ng/mL Sb(Ⅲ) 的标准工作液用 Sb(Ⅲ) 的标

准储备液逐级稀释配制, 现用现配。Sb(V) 的标准储备液 $100\mu\text{g/mL}$: 称取 0.02091g Na_3SbO_4 , 加入 10mL 浓盐酸, 溶解后移入 100mL 的容量瓶中, 定容, 于 4°C 保存; 100ng/mL Sb(V) 的标准工作液用 Sb(V) 的标准储备液逐级稀释配制, 现用现配。1% NaBH_4 溶液: 称取 5.00g NaBH_4 溶于 500mL 0.5% NaOH 溶液中。0.5mol/L 酒石酸溶液: 称取 3.753g 酒石酸溶于 50mL 蒸馏水中。50% 硫脲溶液。5% 抗坏血酸溶液。5% HCl 溶液。15% HNO_3 溶液。所用试剂均为分析纯, 溶液用一次蒸馏水配制; 717 型阴离子交换树脂 (南开大学化工厂); 将树脂研磨至 $60\sim 80$ 目, 处理成 Cl^- 型, 水洗至中性, 装入自制锥型离子交换柱中 (容积约为 $300\mu\text{L}$)。

(3) 标准曲线的绘制 分别移取 0 、 0.5mL 、 1.0mL 、 1.5mL 、 2.0mL 、 100ng/mL Sb(III) 和 Sb(V) 标准溶液于 10mL 比色管中。在 Sb(III) 标准中加入 1mL 0.5mol/L 酒石酸溶液, 稀释至刻度, 摇匀, 按实验方法进行测定。工作曲线线性方程为 $y = 85.08x - 12.2$, 相关系数为 0.9923 ; 在 Sb(V) 标准中加入 3mL HCl 、 1mL 5% 的硫脲溶液和 1mL 5% 抗坏血酸溶液, 定容, 按实验方法进行测定。工作曲线线性方程为 $y = 109.61x + 11.24$, 相关系数为 0.9992 。

(4) 土壤样品的浸提和测定方法 称取 1.0000g 土壤样品两份分别置于两个 10mL 带盖离心管中, 加入 10mL 蒸馏水, 室温条件下振荡 2h , 在 3000r/min 的转速下离心 30min , 吸取上层清液合并至 25mL 比色管中, 定容, 待测。准确移取 10mL 提取液, 用流动注射离子交换分离和富集 Sb(III) 和 Sb(V)。接 5mL 流出液, 加入 1mL 0.5mol/L 酒石酸溶液, 定容, HG-AFS 测定流出液中 Sb(III) 的浓度。用 15% 的 HNO_3 洗脱 Sb(V), 接洗脱液 1mL , 加入 3mL 盐酸、 1mL 5% 硫脲和 1mL 5% 抗坏血酸溶液, 定容, 放置 40min , HG-AFS 测定洗脱液中 Sb(V) 的浓度。

3. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中络合态锑^[121]

以 0.2mol/L 酒石酸溶液作为土壤提取剂, 并依据在较低浓度

酒石酸介质中 Sb(V) 几乎不被 NaBH_4 还原的特点, 分别取两份提取液, 一份提取液直接用氢化物发生原子荧光光谱法 (HG-AFS) 测定 Sb(III) ; 另一份提取液中的 Sb(V) 经 5g/L L-半胱氨酸还原为 Sb(III) , 氢化物发生原子荧光光谱法测定总 Sb , 再差减法计算 Sb(V) 。 Sb(III) 和总 Sb 检出限分别为 $0.11\mu\text{g/L}$ 和 $0.09\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差 (RSD, $n=11$) 分别为 5.4% 和 6.1% , 加标回收率在 $82.5\%\sim 101.9\%$ 。

(1) 仪器 AFS-610 型原子荧光光谱仪, 工作条件为波长 217.6nm , 负高压 300mV , 灯电流 60mA , 载气流量 400mL/min , 采样时间 10s , 泵速 90r/min ; 锑高强度空心阴极灯; 恒温振荡器; 台式离心机。

(2) 主要试剂 Sb(III) 标准储备液 100mg/L : 称取 0.01197g Sb_2O_3 , 加入 10mL 浓 HCl , 溶解后移入 100mL 容量瓶中, 水定容, 于 4°C 保存; $100\mu\text{g/L}$ Sb(III) 标准工作液由 Sb(III) 标准储备液逐级稀释配制, 现用现配。 Sb(V) 标准储备液 100mg/L : 称取 0.02091g Na_3SbO_4 , 加入 10mL 浓 HCl , 溶解后移入 100mL 容量瓶中, 水定容, 于 4°C 保存; $100\mu\text{g/L}$ Sb(V) 标准工作液由 Sb(V) 标准储备液逐级稀释配制, 现用现配。 10g/L NaBH_4 溶液: 称取 5.00g NaBH_4 溶于 500mL 5g/L NaOH 溶液中; 0.5mol/L 酒石酸溶液: 称取 3.753g 酒石酸溶于 50mL 水中; 0.6mol/L HCl 溶液; 20g/L L-半胱氨酸溶液。所用试剂均为分析纯。溶液用蒸馏水配制。

(3) 土壤样品的浸提方法 称取 1.00g 土壤样品置于 10mL 带盖离心管中, 加入 4mL 0.5mol/L 酒石酸溶液和 6mL 水, 加盖。在振荡器上室温振荡 2h , 然后以 4000r/min 的速度离心分离 30min , 取出上层清液, 用于测定 Sb(III) 和 Sb(V) 。

(4) 测定方法 平行取两份 2.5mL 提取液置于 10mL 比色管中, 一份定容后, 用 HG-AFS 法直接测定其中的 Sb(III) 。另一份加入 2.5mL 20g/L L-半胱氨酸溶液, 定容后, 于沸水浴中加热 25min , 将 Sb(V) 还原为 Sb(III) , 冷却后测定提取液中总锑。

(5) 标准曲线的绘制 平行取两份 0.00、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL $100\mu\text{g/L}$ Sb(Ⅲ)标准工作液和 $100\mu\text{g/L}$ Sb(V)标准工作液于 10mL 比色管中。在各 Sb(Ⅲ)标准工作溶液中分别加入 1.0mL 0.5mol/L 酒石酸溶液, 定容。按实验选择的条件测定 Sb(Ⅲ)的荧光信号, 得标准曲线的回归方程为: $y = 120.74x - 14.48$, 相关系数为 0.9991。在各 Sb(V)标准工作溶液中分别加入 1.0mL 0.5mol/L 酒石酸溶液和 2.5mL 20g/L 的 L-半胱氨酸溶液, 定容, 置于沸水浴中加热 25min, 将 Sb(V)还原成 Sb(Ⅲ), 在相同的实验条件下测定溶液中的总锑, 得标准曲线的回归方程为: $y = 122.32x - 58.34$, 相关系数为 0.9978, 差减法得到 Sb(V)的含量。

第十节 锗的化学形态分析

一、锗的化学形态及其毒性

锗(Ge)是准金属元素, 在半导体等工业领域有重要用途, 同时, 锗是人体可能的必需微量元素, 具有多种生命学功能。随着锗生理作用的进一步认识, 如具有促进细胞生长和代谢、调节免疫机能、清除体内自由基、抗炎症、抗病毒、抗衰老、抗肿瘤、降血脂等多种生物学效应, 许多锗化合物已被应用于医疗保健领域。但是由于锗的各种化合物具有一定的毒性, 因此锗中毒的事件也时有发生, 其中最多见的是有关无机锗中毒的报道。在众多的有机锗化合物中, 目前应用最多的是 β -羧乙基锗倍半氧化物(即锗-132), 由于其毒性较低, 同时也确实具有一定的医疗和保健功效, 目前仍在使用, 主要用于食品添加剂和某些化妆品中。由于锗-132的合成前体是无机锗(二氧化锗), 因此其中无机锗的含量是锗-132制品质量的一项重要指标, 因此测定有机锗样品中无机锗的含量具有一定的现实意义。

有关锗化合物的形态分析目前报道的主要有有机锗和无机锗的分析以及各种有机锗化合物的分析。

二、有机锗和无机锗化合物的分析

有机锗和无机锗化合物的分析主要集中在 Ge-132 中所含无机锗含量的分析方面,采用的分析方法主要有光度法、原子荧光法、极谱法等。

1. 苯芴酮分光光度法测定有机锗制品中的有机锗和无机锗^[122124]

利用苯芴酮不能和有机锗化合物生成有色物质,而无机锗则可与苯芴酮生成红色物质,在 $\lambda_{\max}=505\text{nm}$ 附近测定吸光度,通过与标准溶液测试所得的标准曲线比较可获得锗的含量,然后将样品进行消化处理,将有机锗变为无机锗,再次用光度法测定总锗含量,通过差减法可计算有机锗的含量。

(1) 主要仪器 分光光度计;全玻璃标准磨口蒸馏装置。

(2) 主要试剂 锗标准溶液的制备:高纯锗粉 100.0mg,加入去离子水 10mL、氢氧化钠 1g、小火加热,并滴加双氧水至锗全部溶解,煮沸以除去过量双氧水,冷却至室温,用 6mol/L 硫酸溶液中和并少许过量,在 100mL 容量瓶中定容,浓度为 1.000mg/mL,用 0.1mol/L 硫酸溶液或盐酸溶液稀释为 10.0 μg /mL,用于后续工作。苯芴酮 0.03% 试剂溶液:称取苯芴酮 30mg,加入 85mL 95% 酒精溶液和 5mL (1+6) 硫酸溶液,微热搅拌使之溶解,加酒精至 100mL。0.5% 动物胶溶液:1g 动物胶溶于 200mL 沸腾的去离子水中,趁热过滤,澄清的滤液冷却后保存在 4℃ 冰箱内,浑浊时丢弃。

(3) 光度法测定步骤 25mL 容量瓶系列中,加入锗 0~20 μg ,各加动物胶溶液 2.5mL,浓盐酸 2.5mL,加去离子水至 15mL,最后加入苯芴酮溶液 8.0mL,用去离子水定容。容量瓶放在 25~30℃ 水浴中温热 0.5h (室温在 25~30℃ 时不必水浴)。以空白为参比,在波长 505nm 处测定吸光度。

(4) 总含锗量的测定 (试样的消解) 有机锗不能与苯芴酮反应生成有色物,营养口服液、口服胶囊、食物、化妆品等试样需经消解,将有机锗转变为无机锗而后测定。消解的方法为:样品先用

硝酸银-硝酸溶液检验。若不含氯化物,则可在烧杯中用硝酸和硫酸消解,试样中先加入硝酸,小火加热消解并浓缩至约 1mL,冷却后加入 1mL 浓硫酸,加热至硫酸分解冒白烟,以确保赶尽硝酸,消解物用于进一步做光度法测定;若试样中含有氯化物,消解应在回流下进行,可使用硝酸和硫酸、硝酸和高氯酸、硫酸和重铬酸钾或其他酸加氧化剂在回流装置中进行消解。消解后冷却至室温,然后将冷凝管由回流方式改为蒸馏方式,消解好的试样或试样的整份用浓盐酸调节至 6mol/L 盐酸酸度,接好蒸馏装置,加热至沸,馏出物收集在容量瓶中,蒸馏至剩余约一半体积,收集到的馏出物用于进一步做光度法测定。

(5) 制品中无机锆的蒸馏分离 对于水溶液制品,量取一定量样品放入蒸馏瓶中,加入等体积浓盐酸。接好蒸馏装置,蒸馏至剩余约一半体积。馏出物收集在容量瓶中进一步做光度法测定。需要注意的是,用于测定制品中无机锆的蒸馏装置应当是专用的,不可与消解回流装置混用,以避免记忆效应。

2. 苯芴酮分光光度法测定天然产物中的有机锆和无机锆^[125,126]

以溴化十六烷基三甲基铵(CTMAB)为增溶剂,在酸性条件下使锆-苯芴酮络合物稳定地保持在水相中,直接测定吸光度,该体系的络合物在 505nm 处有最大吸收峰。下面以大蒜中有机锆和无机锆为例^[125]说明。

(1) 主要试剂和仪器 成熟大蒜;锆粉为光谱纯试剂;仪器为 721 型分光光度计。

① 锆标准液 I (1mg/mL) 取 0.1000g 锆粉置于 100mL 烧杯中,加 5mL 25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,加 4mL 30% H_2O_2 ,水浴上加热,搅拌使溶解,继续加热蒸发至近干,再加 4mL 30% H_2O_2 ,搅拌加热蒸发至干。残渣呈白色 (GeO_2),加 7mL 1mol/L NaOH,加热溶解后,用稀盐酸微酸化,蒸馏水定容至 100mL。

② 锆标准液 II (10 $\mu\text{g/g}$) 取 1mL 锆标准液 I,用蒸馏水定容至 100mL。

③ 0.04% 苯芴酮溶液 取 0.1000g 苯芴酮溶于含有 55mL

8mol/L HCl 和 200mL 无水乙醇中, 不断搅拌使之溶解, 滤去不溶物, 储于棕色瓶中。

④ 其他溶液 2% 明胶溶液, 0.2% CTMAB 溶液和 0.2mol/L 醋酸-醋酸钠缓冲溶液 (pH4~5)。

(2) 测试方法

① 锆标准曲线制作 取配置的锆标准溶液, 稀释成不同的浓度, 测定 505nm 的吸光度 (A) 与浓度 (c) 的关系, 在 $40\mu\text{g/g}$ 以内, $c-A$ 具有严格的线性关系。

② 总锆含量测定 有机锆不能与苯芴酮反应生成有色物质。所以, 样品首先要进行灰化处理, 实验采用湿式灰化法, 将大蒜可食部在 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 下干燥, 新鲜成熟大蒜的含水量平均在 68.8% 左右, 即 3.2g 成熟新鲜大蒜可得 1g 干燥大蒜, 用粉碎机粉碎待用。取蒜粉 0.1000g, 加 3mL 浓硫酸小火煮至近干, 植物炭化, 植物中的锆生成 $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$, 加 12mL H_2O_2 , 小火煮至溶液成透明状, $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$ 转化为 GeO_2 , 用 NaOH 溶液调至强碱性。小火煮沸 5min, 以溶解 GeO_2 , 再用稀 HCl 调至微酸性。此时溶液为微黄色透明液。定容至 25mL, 取 3mL 进行同标准液一样的测定。由标准曲线查得锆含量 B , 由此计算出鲜品中总锆含量, 计算式为: $B/(0.1\times 3\times 3.2/25)$ 。

③ 无机锆含量测定 取 1.0000g 蒜粉加 50mL 蒸馏水, 小火煮沸 30min, 抽滤得液体, 定容至 25mL, 取 3mL 进行同标准液一样的测定。由标准曲线查得锆含量 D , 由此计算出鲜品中无机锆含量, 计算式为: $D/(0.1\times 3\times 3.2/25)$ 。

3. 有机萃取分离-苯芴酮分光光度法测定 Ge-132 产品中无机锆的含量^[127]

用四氯化碳萃取样品中无机锆, 使之与有机锆分离, 然后利用苯芴酮法测定无机锆含量。

(1) 仪器与试剂 PM-7 分光光度计; 锆标准溶液: 准确称取 1.4408g GeO_2 (光谱纯) 用水润湿, 滴加饱和氢氧化钠溶解完全, 移入 1000mL 容量瓶中, 以水定容, 摇匀 (此液 1mL 相当于 1mg

Ge), 分取此液以稀硫酸 (1+99) 酸化稀释, 配制 $1\text{mL}=10\mu\text{g}$ Ge 的工作液; 0.04% 苯芴酮乙醇溶液; 0.25% PVA (聚合度 1000~2000) 水溶液。

(2) 试验方法 分别取不同量 Ge 于一系列 50mL 容量瓶中, 加入 5mL 0.25% PVA 溶液、再准确加入 4.0mL 苯芴酮溶液, 以水定容, 摇匀, 放置半小时, 于厚度 1cm 比色皿中, 以试剂空白为参比, 在 510nm 波长下测定吸光度。

(3) 工作曲线的绘制 分别取 0、 $5\mu\text{g}$ 、 $10\mu\text{g}$ 、 $15\mu\text{g}$ 、 $\cdots$ 、 $80\mu\text{g}$ 锆标准液于系列 50mL 容量瓶中, 同(2)步操作, 在 510nm 波长下, 用 1cm 比色皿, 以试剂空白为参比测定吸收值, 绘制的工作曲线显示, 锆在 0~ $50\mu\text{g}/50\text{mL}$ 范围内工作曲线呈线性。

(4) 方法的检出限 按试验方法同时测定 10 个空白值结果, 计算其 3 倍标准偏差 (3S) 相应的浓度值, 求得方法的检出限为 0.0004%。

(5) 基体的干扰及消除 Ge-132 产品以水溶解后用分光光度法直接测定, 其无机锆量为 Ge 0.105%; 而产品经一次萃取分离后测得的无机锆量为 Ge=0.0018%。两个结果对比说明, 直接测定的无机锆明显受基体的影响。因此为提高产品纯度, 消除基体成分对无机锆测定的影响, 用四氯化碳连续萃取分离, 萃取后测定的残余基体物相当于 $10\mu\text{g}$ 左右的锆, 此结果表明, Ge-132 基体的干扰甚微, 除精密测定外, 对一般产品可不考虑扣除。

4. 苯基荧光酮光度法测定倍半氧化羧乙基锆(Ge-132)中的氧化锆^[128]

在酸性介质中, 样品中的锆经苯基荧光酮发色, 反应生成红色的络合物, 以十六烷基三甲基溴化铵作分散剂, 在 508nm 处测定吸光度, 换算出氧化锆的含量。无机锆与苯基荧光酮生成的红色络合物的吸收光谱, 有机锆不干扰测定。

(1) 仪器与设备 721 型分光光度计; 万分之一精密天平。

(2) 试剂 硫酸(AR)配成 9mol/L 的溶液; 盐酸羟胺(AR)配成 10g/L 溶液; 十六烷基三甲基溴化铵(AR)配成 2g/L 溶液; 苯

基荧光酮盐酸乙醇溶液 0.0002mol/L ；称取 0.05g 苯基荧光酮于烧杯中，依次加入 25mL 12mol/L 的盐酸， 37mL 无水乙醇和 20mL 蒸馏水，搅拌溶解后过滤入 250mL 容量瓶中，用无水乙醇稀释至刻度摇匀，放置后待用；锆标准溶液：称取经 105°C 干燥至恒重的二氧化锆 (GeO_2 纯度 $>99.99\%$) 0.1441g 于铂坩埚中，加无水碳酸钠 1g ，充分混合后，加热熔融，冷却后加水溶解，并加盐酸中和后然后加水定容至 500mL ，摇匀，此溶液含 Ge $200\mu\text{g/mL}$ ，由此储备液再一次稀释成第二级储备液含 Ge $10\mu\text{g/mL}$ 。

(3) 标准曲线绘制 取 0.5 、 1.0 、 1.5 、 2.0 、 2.5mL 上述第二级锆储备液，分别置于 25mL 容量瓶中，每只容量瓶中依次加入 0.5mL 9mol/L 硫酸， 2.5mL 10g/L 盐酸羟胺， 2min 后加入 10mL 2g/L 的十六烷基三甲基溴化胺，二滴 5g/L 明胶，以及 5mL 苯基荧光酮盐酸乙醇溶液，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，放置 40min 充分显色，然后在波长 508nm 处以试剂空白做参比测定吸光度值(采用 0.5cm 比色皿)。以吸光度对标准系列锆浓度(相当 $1\mu\text{g}/25\text{mL}$ 、 $3\mu\text{g}/25\text{mL}$ 、 $5\mu\text{g}/25\text{mL}$ 、 $10\mu\text{g}/25\text{mL}$ 、 $15\mu\text{g}/25\text{mL}$) 绘制标准曲线。所得标准曲线为 $y=0.038x\pm0.01$ ，相关系数为 0.99963 。

(4) 样品测定 称取 0.1g (称准至 0.0002g)干燥至恒重的有机锆(Ge-132)样品，用热蒸馏水溶解，转入 100mL 容量瓶中定容，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。取出 2mL 转入 25mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，按上述工作曲线同样步骤显色测定。

5. 蒸馏分离、苯基荧光酮光度法测定羧乙基锆倍半氧化物中的无机锆含量^[129]

利用蒸馏法分离出 Ge-132 样品中的无机锆，再利用分光光度法以苯基荧光酮作显色剂对其检测。

(1) 仪器与试剂 721 分光光度计；锆标准溶液($5\mu\text{g/mL}$ ，由 99.9999% 的 GeO_2 配制)； 0.05% 苯基荧光酮乙醇溶液； 1% 聚乙烯醇溶液； 10% 抗坏血酸(Vc)溶液； Ge-132 由文献方法制备，经元素分析，IR 等检验合格。

(2) 样品液制备 将准确称取的 5g Ge-132 样品及 50mL 浓

HCl 加入到(如 GB-8207-87 所示)分离装置的反应瓶中,冰浴冷却的接收瓶中分别装入 5mL 水。反应瓶室温放置 10min, 50℃ 左右保温 20min 后, 通氮下水浴加热蒸馏至不再有馏出液为止, 将接收瓶中的溶液及洗涤液合并后加入到 100mL 容量瓶中, 加水至刻度即得。若为含 Ge-132 的液体样品(如有机锗口服液), 可根据样品中锗量的多少, 先将溶液浓缩, 再加 1.5~2 倍的浓 HCl, 其他处理同前。

(3) 无机锗含量测定 取 10.00mL 样品液加入到 100mL 容量瓶中, 然后依次加入 10mL 1% 聚乙烯醇溶液, 10mL 浓 HCl、10mL 0.05% 苯基荧光酮乙醇溶液, 2mL 10% Vc 溶液, 加水至刻度摇匀后放置 20min, 在 510nm 处用 721 分光光度计用 1cm 石英杯测吸光度, 再由标准曲线确定锗含量。

(4) 标准曲线绘制 分别将 0、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、2.50mL、3.00mL、3.50mL、4.00mL、4.50mL、5.00mL、6.00mL $5\mu\text{g/mL}$ 的标准锗溶液移入 100mL 容量瓶, 加水 10mL 稀释, 再按前述方法配制, 以不含锗的溶液做空白, 分别测定其吸光度, 并做出标准曲线, 其回归方程为: $c = 2.2045 \times 10^{-4} + 0.1695A$ ($r=0.998$, 式中 A 为吸光度, c 为锗浓度, $\mu\text{g/mL}$)。

6. 氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定无机锗和有
机锗^[130]

由于锗-132 含有稳定的碳-锗键, 它在磷酸介质中不与硼氢化物发生反应, 因此可以在不同条件下, 采用氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS), 分别测定样品中的无机锗(在溶液中均以 Ge^{4+} 形式存在)和总锗, 然后利用减差法算出锗-132 的含量(以锗计)。

(1) 主要仪器 CX-250 型超声波清洗器; LD4-2 型离心机。

(2) 主要试剂 β -羧乙基锗倍半氧化物 $[(\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{O}_3]$ 标准溶液: 准确称取在 95℃ 条件下干燥 2.5h 的锗-132 0.2338g, 加入适量水, 稍加热溶解后, 移入 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 此溶液每毫升相当于 1mg 锗。进一步用水稀释, 得到锗浓度为 500ng/mL 的使用液。正辛醇(AR)。KBH₄ 溶液

(8g/L, 2g/L KOH 介质)。

(3) 实验方法

① 总锗含量的测定 参见相关文献。

② 保健饮品中无机锗的测定 移取保健饮品或其稀释液 1.0~5.0mL(如体积不足 5mL 应加水补足至 5mL)于 100mL 锥形瓶中,加 3 粒玻璃珠,加 5mL 磷酸,盖上表面皿,在电热板上加热至微沸。取下冷却,将溶液移入 25mL 容量瓶中,用水定容。同时做试剂空白试验。此时测得的值为样品中无机锗的含量。样品中锗-132 的含量为总锗的含量减去无机锗的含量。

③ 天然食品中无机锗的测定 称取干样 0.25g 于 100mL 具塞锥形瓶中,准确加入 6mL 二次石英亚沸蒸馏水,在超声波清洗器中振荡混匀 0.5h,静置过夜,将溶液转入 10mL 试管中,在 2000~3000r/min 条件下离心 10~15min,准确移取上清液 3mL,移入 25mL 容量瓶中,加入 2.5mL 硫酸、5mL 磷酸、4 滴正辛醇,用水定容。同时做空白试验。此时测得的值乘以 2 即为样品中无机锗的含量。样品中锗-132 的含量为总锗的含量减去无机锗的含量。

7. 示差脉冲极谱法测定有机锗和无机锗^[131]

用示差脉冲极谱法,在 pH 1.30 H_2SO_4 和 3,4-二羟基苯甲醛(DHB)底液中,获得了有机锗(Ge-132)和无机锗 Ge(IV)二个配位吸附极谱波,波峰分别为 $E_{p2} = -0.62\text{V}$ 和 $E_{p1} = -0.47\text{V}$ (vs. AgCl/Ag), Ge-132 浓度在 $2.6 \times 10^{-5} \sim 3.1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 范围内, Ge(IV)浓度在 $3.1 \times 10^{-5} \sim 2.1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 范围内分别与峰电流呈线性关系。利用该示差脉冲极谱法可同时测定 Ge-132 和 Ge(IV),用于有机锗营养口服液中 Ge-132 和 Ge(IV)的测定结果满意。

(1) 仪器与试剂 PAR-370 电化学系统;以滴汞电极为指示电极, AgCl/Ag 电极为参比电极,铂电极为对电极。

Ge-132 标准溶液:称取 0.0850g Ge-132,加水溶解,移至 250mL 容量瓶中稀释至刻度,浓度为 $1.002 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 。锗标准溶液:称取光谱纯金属锗粉末 0.1898g,加水 5mL 和 H_2O_2 5mL,水浴加热,少许溶解再加 30 滴 1.0mol/L NaOH 使锗完全溶解,

然后用 4mol/L HCl 中和并煮沸, 冷却后移至 25mL 容量瓶中用水稀释至刻度, 锗浓度为 0.1045mol/L。3,4-二羟基苯甲醛(DHB)溶液: 称取 0.6907g DHB, 用少量乙醇溶解后, 移至 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, DHB 浓度为 5.00×10^{-2} mol/L。其他试剂均为分析纯, 蒸馏水为二次石英亚沸蒸馏水。

(2) 实验方法 吸取 1.0mL 1.8mol/L H_2SO_4 , 2.5mL 5.0×10^{-2} mol/L DHB, 一定量的 Ge-132 和 Ge(IV) 溶液于 25mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 取部分溶液于电解池中, 通 N_2 10min 后记录示差脉冲极谱图, Ge(IV) 和 Ge-132 配合物的峰电位分别为 $E_{p1} = -0.47\text{V}$ 和 $E_{p2} = -0.62\text{V}$ (vs. Ag/AgCl), 脉冲振幅 50mV, 扫描速率 5mV/s, 起始电位 -0.3V , 从 0.0V 扫至 -0.75V 。

(3) 峰电流与 Ge-132 和 Ge(IV) 浓度关系 在选定的最佳实验条件下, 分别对不同浓度的 Ge-132 和 Ge(IV) 进行示差脉冲极谱测定, Ge-132 浓度在 $2.6 \times 10^{-5} \sim 3.1 \times 10^{-3}$ mol/L 范围内与峰电流呈线性关系, 回归方程: $y = 7.37 + 6.08 \times 10^4 x$, 相关系数为 0.991; Ge(IV) 浓度在 $3.1 \times 10^{-5} \sim 2.1 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内与峰电流呈线性关系, 回归方程: $y = 13.09 + 1.27 \times 10^5 x$, 相关系数为 0.980。

(4) 样品分析 在选定的实验条件下, 对有机锗营养口服液进行示差脉冲极谱测定。

8. 蒸馏分离、ICP 法测定有机锗中的无机锗^[132]

锗的有机化合物在电感耦合等离子体(ICP)炬中能够有效地原子化, 因而可用无机锗标样做校准, 用 ICP 方法进行有机锗含量的测定。但如果有机锗样品中含无机锗杂质, 则会对分析结果的准确性造成影响, 因此用 ICP 方法测定有机锗的含量时, 必须对样品中的无机锗和有机锗进行分离后才可进行。

有机锗制品中无机锗可在 6mol/L 盐酸介质中用蒸馏法分离出来, 而后用 ICP 光谱法测定, 在取样 10mg 的情况下, 方法可测定至 0.015% 无机锗, 相对标准偏差为 5%~9%。采用的具体方法如下。

(1) 实验装置和试剂 蒸馏装置：由 14 号标准磨口的 25mL 玻璃烧瓶、冷凝管、接液管等组成蒸馏装置。ICP 光谱仪：Jarrell Ash Atomscan 2000 型单道扫描等离子体光谱仪，附属 2500RF 型射频发生器，27.12MHz。

锗标准溶液：称取高纯锗粉 0.1000g，加入 10mL 水和 0.5g NaOH，滴加数滴 H_2O_2 ，小火加热至溶，煮沸以驱除过量 H_2O_2 ，冷却至室温后，用 HCl 中和并稍为过量，用 1% 稀盐酸定容至 100mL，标准溶液浓度为 $1.38 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (1.000mg/mL)，用 1% HCl 稀释为 $2.65 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (20 $\mu\text{g/mL}$)，用于日常工作中。

(2) 无机锗的蒸馏分离 在蒸馏瓶中移入一定量的样品，加水至 5.0mL，加入等体积 (5.0mL) 分析纯浓盐酸，使蒸馏物中盐酸浓度为 6mol/L，总体积约 10mL。接好装置，在收集馏出物的 25mL 容量瓶中预先盛有少许水，接液管管口应刚好插入水面之下。加热至沸并保持沸腾，蒸馏至约剩留一半体积，某些成品在蒸馏时，蒸馏物颜色从无色转为酒红色或红棕色，但这不影响无机锗的蒸馏分离。

(3) ICP 光谱法测定 ICP 光源工作参数：工作气体为氩；冷却气 16L/min，辅气 1L/min，点火后切断；载气 0.7L/min；正向功率 1.0kW，气动雾化，溶液提升量 1.0mL/min，由蠕动泵控制；分析线 Ge 265.118nm；观测高度为感应线圈上方 15mm；积分时间 0.5s；校准用的高标浓度为 $1.38 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (100 $\mu\text{gGe/mL}$)，低标为 1.2mol/L 盐酸。

样品溶液或标准溶液用气动雾化进样，由载气将气溶胶带入 ICP 炬焰中原子化和激发，用光谱仪附属的微机检测和记录谱线信号强度。

9. 离子交换树脂分离、ICP 检测有机锗和无机锗^[133]

用改进的 A-2 阴离子交换树脂成功地将有机锗 (Ge-132) 和无机锗 (GeO_2) 完全分离，而后分别测定其含量，该方法灵敏度为 0.4 $\mu\text{g/mL}$ ，回收率为 95%。具体操作如下。

(1) 试剂及仪器 硝酸溶液：0.01mol/L (优级纯)。锗标准液：

100 $\mu\text{g/mL}$ (使用时按需稀释)。电感耦合等离子体发射光谱仪: PS-6 型。波长: 199.89nm。RF 发生器入射功率: 1000W。炬管高度: 14mm。载气流量 0.3L/min。等离子体气流量 0.7L/min。

(2) 分析 配制一系列标准溶液, 从 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 到 20 $\mu\text{g/mL}$ 。样品根据实际情况进行配制或稀释, 同时做加标回收试验, 所用溶剂均为 0.01mol/L HNO_3 溶液。用上述 ICP 的测试条件同时对空白、标准和样品进行分析并计算结果。

(3) 有机锗和无机锗的分离 装分离柱: 将改进的 A-2 阴离子交换树脂用水浸泡过夜, 装入内径 1cm 的层析柱中, 高度约为 10cm。用 NaOH 和 HCl 反复洗二次, 最后用 NaOH 溶液再生后备用; 柱分离 Ge-132 和 GeO_2 : 在层析柱中加入样品(空白、Ge-132、 GeO_2 或口服液), 以磷酸缓冲液淋洗, 用部分收集器收集, 5mL 为一管, 在 ICP 等离子光谱仪上分别测定每管锗含量。

10. 质谱法分析系列有机锗化合物

对于有机锗系列化合物的分析、分离和鉴定, 可以采用质谱进行分析。何美玉等^[134]采用电子轰击源、质量分析离子动能谱、峰匹配测定精确质量等方法和技术, 对 9 种具有一定生物活性的有机锗化合物进行了较深入的质谱研究, 全部质谱数据在 VG-ZAB-MS 质谱仪上完成。电子轰击质谱(EIMS)的条件为: 电子能量 70eV, 源温 200 $^{\circ}\text{C}$, 进样温度 150~230 $^{\circ}\text{C}$ (由样品的挥发度决定)。质量分析离子动能谱(MIKES)及高分辨数据由 PDP-11-250 数据系统联机得到。

吴毅等为^[135]采用快原子轰击质谱(FAB/MS)测定了 8 种锗丙酮及锗甲基丙酮- α -氨基酸酯系列倍半氧化物的变化规律, 实验在 VGZAB-Spec 质谱仪上完成。操作条件: 加速电压 8kV, 碰撞气体为氩气 Ar, 原子枪电压 8kV, 电流 1mA, 分辨率 1000, 扫描范围 50 ~ 1500amu。以甘油为底物, 溶剂分别采用 H_2O 、 CF_3COOH 、1%TFA 或 EtOH 等。结果表明, 该类化合物基本不显示分子离子峰, 碎片离子的形成以 Ge-O 键的 α -断裂为主要裂解方式, 其基峰及主要碎片离子峰均表现出很强的规律性。

11. 离子色谱法进行有机锗化合物的形态分析^[136]

部分有机锗化合物（含羧基）在水溶液中以有机酸形式存在，在碱性溶液中可离解为各自的阴离子形式，因此可以采用阴离子交换的机理进行分离。如陈青川等研究了三种有机锗化合物： β -羧乙基锗倍半氧化物、 β （ α -甲基）羧乙基锗倍半氧化物、二（ β -羧乙基）锗氢氧化物的离子色谱法分离和测定条件。以四硼酸钠溶液为淋洗液，硫酸溶液为再生液，梯度淋洗。三种化合物均达到基线分离，检出限分别为 0.038mg/L、0.035mg/L 和 0.025mg/L（以锗计）。并将该法用于保健口服液的测定，加标回收率为 95%~101%，其结果与氢化物发生-原子荧光光谱法的结果吻合。

（1）仪器和试剂 美国 Dionex 公司 DX-300 型离子色谱仪，Ion Pac AG4A-SC 保护柱，Ion Pac AS4A-SC 分离柱，AMMS-1 型阴离子微膜抑制器，PED-Ⅱ 型脉冲电化学检测器（电导检测方式），AI-450 色谱工作站；所用试剂均为优级纯或分析纯；水为二次去离子水；有机锗 I（G1）：纯度 99.4%；有机锗 II、Ⅲ（G2、G3）：纯度大于 99%；3 种有机锗化合物均用水在 60~70℃ 条件下稍加热 1~2min，冷却后配制成浓度为 500mg/L（以锗计）的储备液。

（2）色谱条件 采用梯度淋洗的方法进行。淋洗液 1（E1）为 1.5mmol/L 四硼酸钠，淋洗液 2（E2）为 10mmol/L 四硼酸钠，流速为 1.0mL/min；再生液为 50mmol/L 硫酸，流速为 3.0mL/min。梯度程序见表 5-5。

表 5-5 梯度淋洗程序

时间/min	0	11.0	20.5	45.0	45.1
E1/%	100	100	0	0	100
E2/%	0	0	100	100	0

每次进样之间需平衡约 15min。进样量 110 μ L，以保留时间定性，峰面积定量。标准品的色谱图见图 1，3 种化合物的浓度分别为 20(G1)、20(G2)和 5mg/L(G3)。

(3) 样品分析 将保健口服液在 4000r/min 下离心 10min, 准确移取适当体积的上清液转入 25mL 容量瓶中, 用水定容。稀释液经 0.2 μ m 微孔滤膜后进样测定, 测得结果与 HG-AFS 结果吻合。在有机锗样品稀释液中加入标样, 使加入的标样在溶液中的最终浓度分别为: G1 与实际样品中 G1 的浓度接近, G2、G3 的浓度分别为 20mg/L 和 5mg/L; 3 种物质的回收率 $X \pm SD$ ($n=4$) 分别为 95.35% $\pm$ 1.20%、101.0% $\pm$ 1.54% 和 100.82% $\pm$ 0.58%。

12. GC 联用技术分析有机锗化合物^[63,137]

将毛细管气相色谱与表面发射火焰光度检测器用于甲基锗化合物的形态分析。使用柱头进样装置和 HP-1 毛细管, 在最佳分离条件下, 三种甲基锗化合物可以在 7min 内得到基线分离。对甲基锗化合物的衍生和萃取条件进行的研究表明: 使用戊基格氏试剂衍生是甲基锗化合物衍生较理想的方法; 而在 9mol/L HCl 介质中, 甲基锗化合物可被定量萃取到有机溶剂中, 回收率分别为 86.6%、87.4% 和 96.2%。操作简便、仪器灵敏准确, 最低检测限分别为: 一甲基锗 (MMGe), 100pg; 二甲基锗 (DMGe), 700pg 和三甲基锗 (TMGe), 50pg。

(1) 实验采用的仪器 Chrompack CP9001 型毛细管气相色谱仪带 on-column 柱头进样装置, 进样口通入 300mL/min 的空气以保持进样口温度为室温。测定由自制的表面发射火焰光度检测器完成。其中燃烧头由三根不锈钢细管(内径分别为 0.5mm、2mm 和 4mm)同心焊制而成, 氢气、空气和载气从外向内依次通入其中。燃烧头外套为内径 6mm, 长 70mm 的洁净石英管。燃烧室通过一个内衬外径 10mm、长 150mm 的透明石英玻璃接口装置与光电测定系统连接, 这一装置可以有效地隔绝燃烧室产生的热量, 省去冷却装置。

(2) 测定有机锗的色谱分离与测定条件 色谱柱: HP-1 长 25m, 内径 0.32mm, 毛细管柱, 0.17 μ m, 交联甲基硅树脂。载气: 高纯氮, 未经进一步纯化。柱前压: 100kPa。检测器温度: 220 $^{\circ}$ C。检测器气体流速: 空气, 150mL/min; 氢气, 280mL/

min。色谱柱温度程序：起始 50℃ 保持 1min，然后以 20℃/min 升至 220℃；PF-1042 光电倍增管；394nm 滤光片；Chrompack PCL 5.0 数据记录与处理系统及 RS-232C 接口。

(3) 水中有机锗化合物的测定 在 100mL 9mol/L HCl 溶液中，加入 1mL 正己烷，摇动分液漏斗萃取 5min，放置 2min，待分层后，取有机相于 10mL 反应瓶中，加入 1mL 2mol/L 的戊基格氏试剂 PeMgBr ，轻轻摇动反应瓶以使反应完全。5min 后，加入 5mL 0.5mol/L 的硫酸溶液以消耗掉多余的格氏试剂，再加入少量蒸馏水冲洗有机层，待两相分离后，取出上层有机相至小样品瓶中，以供色谱分析用，色谱进样体积为 $1\mu\text{L}$ 。

第十一节 铜的化学形态分析

一、铜的毒性以及形态

铜的化学符号为 Cu，化合价为 +1 价和 +2 价，是植物所必需的微量营养元素，是植物多种氧化酶的组成成分。植物缺铜，叶片容易缺绿，而且作物不能正常结实。铜也是动物正常生长发育的必需元素，若食物缺铜，家畜易致“嗜异癖”的疾病。铜也是人体新陈代谢最重要的微量元素之一，人体内缺少铜会引起高胆固醇血症等多种疾病，但摄取量过高会引起中毒。特别是近几十年来，矿山开发、工业三废对土地的污染、城市垃圾处理、污泥和含铜农药(如波尔多液)的广泛使用，已经不同程度地造成了土壤、水环境中铜的含量增加，部分地区甚至已造成环境污染，人们不可避免地生活在被污染土地上，给健康造成隐患。因此进行环境中铜的分析检测，特别是铜的形态分析检测具有重要的意义。

铜在天然水中的存在形态很多，主要包括溶解态和吸附态。溶解态包括游离态和络合态。一般情况下，游离铜以内层 6 个水分子的水合离子形式存在而不是简单的二价铜离子。络合态铜既有与无机配位体生成的络合物，也有与有机络合剂作用形成的络合物。由

于多数无机配位体与铜生成的络合物稳定常数较低,且其中部分与水合铜离子一样具有很高的生物有效性,常常将水合离子与无机络合物统称为游离铜。已有证据表明,铜(游离态和部分颗粒态铜)对鱼类的表现出毒性。

因此对环境及生物体内的痕量铜的形态分析,进一步研究其生态作用、生物效应和致毒机理,在环境科学和生命科学中十分重要。

二、铜的化学形态分析

铜作为重金属元素,其形态分析方法和其它重金属元素类似,主要包括光度法,原子吸收光谱,电化学方法等。

1. 离子交换树脂分离-分光光度法进行河水中铜的形态分离和分析^[138]

采用离子交换树脂分离、分光光度法研究了铜的形态分离分析条件,测定了水中痕量铜的总量、悬浮态、溶解态、阴离子态、阳离子态、非离子态及其形态分布。

(1) 主要试剂和仪器 岛津 UV-240 紫外分光光度计; 721 型分光光度计; 2XZ-1 型旋转真空泵; EUTECH 酸度计; 铜(II)标准溶液: 称取 0.3929g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解水中, 加几滴浓硫酸酸化后用水稀释至 100mL, 配制成 1.000mg/L 储备液, 使用时按需要逐级稀释; 0.5g/L 7-(苯偶氮)-8-羟基喹啉-5-磺酸钠(PAHQS)乙醇水溶液; 10g/L CTMAB 水溶液; 邻苯二甲酸氢钾-盐酸缓冲溶液(pH3.3); 732 型强酸性阳离子交换树脂(15~60 目); 717 型强碱性阴离子交换树脂(15~60 目); 所用试剂均为分析纯或优级纯, 实验用水为二次蒸馏水。

(2) 离子交换柱的制备 分别称取一定量的树脂用 2mol/L HCl 浸泡 1d, 倾去盐酸溶液后再用二次蒸馏水洗涤至中性, 然后浸泡于二次蒸馏水中, 备用。在一支 $\phi 10\text{mm} \times 180\text{mm}$ 酸式滴定管底部垫一薄层玻璃棉, 装入 4~5mL 已处理好的离子交换树脂(约 2g), 再在树脂层上盖一层玻璃棉后备用。

(3) 离子交换分离方法 取一定量的 Cu(II) 标准溶液或样品

溶液, 转入离子交换柱, 以 1 mL/min 流速通过交换柱。再用相同 pH 值(水样 pH 值为 6.35)溶液洗涤三次, 收集流出液, 定容。然后用 6 mol/L HCl 将吸附物洗脱, 收集吸脱液并定容, 备用。

(4) 测定方法 取一定量 Cu(II) 标准溶液或已处理的样品溶液于 50 mL 比色管中, 调节 pH 值为 $3\sim 4$, 分别加入 $3.5\text{ mL } 0.5\text{ g/L PAHQS}$ 溶液, $2.5\text{ mL } 10\text{ g/L CTMAB}$ 溶液, 5.0 mL 邻苯二甲酸氢钾-盐酸缓冲溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。20min 后用 1 cm 比色皿, 在 460 nm 处以试剂空白为参比测量吸光度。

(5) 铜的形态分离 取水样 1000 mL , 用 $0.45\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤, 留在滤膜上的作为悬浮颗粒态(简称悬浮态)铜, 通过滤膜的滤液作溶解态铜分析。取其滤液 700 mL 通过 AER 柱, 用 $20\text{ mL } 6\text{ mol/L HCl}$ 分两次洗脱吸附在 AER 柱上的铜, 洗脱液做阴离子态铜分析; 然后再取 400 mL 通过 AER 柱的流出液通过 CER 柱, 用 6 mol/L HCl 洗脱吸附在 CER 柱上的铜, 洗脱液做阳离子态铜分析, 流出液做非离子态铜分析。

(6) 铜总量的测定 取一定体积水样, 加热浓缩后, 加入 20 mL 浓硝酸进行消化, 消化澄清后, 赶尽烟雾, 蒸至近干, 用 3 mol/L HCl 浸取溶解, 稀释定容, 按测定方法进行测定。

(7) 悬浮态铜的测定 将滤膜截留的悬浮颗粒物及滤膜转入坩埚中, 在电炉上炭化后, 加入浓硝酸消化后, 用 3 mol/L HCl 浸取溶解, 稀释定容; 另取一张相同的滤膜按同样方法处理后, 作为空白对照, 然后按测定方法进行测定。

(8) 溶解态、阴离子态、阳离子态和非离子态的测定 各取 20 mL 分离液(滤液、洗脱液、流出液)在红外快速干燥箱中浓缩至 1 mL 左右, 加入 5 mL 浓硝酸加热消化, 赶尽烟雾, 蒸发近干, 用 3 mol/L HCl 浸取溶解后, 按上述方法测定。

2. 两步酸化微分脉冲阳极溶出伏安法(DAM-DPASV)进行沉积物中铜的毒性形态分析^[139]

(1) 沉积物水提液的制备 采集的沉积物样品在 4°C 下保存, 实验中采用美国环保局推荐的沉积物提取方法: 先倒出沉积物湿样

中的上清液,将沉积物湿样充分混匀,然后与蒸馏水按 1:4 比例混合,在 4℃ 下高速搅拌 12h,然后在 4℃ 下离心 30min (J2-HS 离心机, BECKMAN),取出上清液,于 4℃ 下避光保存备用。

(2) 微分脉冲阳极溶出伏安法(DPASV) 电极有效态的测定在 M263 恒电位仪和 303A SMDE 电极(EG&G)上进行,整套系统由计算机控制(M270 软件)。实验条件如下:曝气时间 300s。富积电位: -1.0V。富积时间: 300s。静置时间: 15s。扫描速度: 10mV/s。脉冲宽度: 50mV。脉冲高度: 25mV。终止电位: 0.15V。参比电极: Ag/AgCl。两步酸化 DPASV 采用相关文献方法,总铜含量由原子吸收光谱法测得(PE-3100 型原子吸收分光光度计)。

3. 活性炭分离、间氯偶氮安替比林络合光度法进行铜的形态分析^[140]

在 pH4.8 的邻苯二甲酸氢钾-NaOH 缓冲介质中, Cu(II) 与间氯偶氮安替比林形成 1:2 的蓝色配合物,其最大吸收峰位于 630nm 处,表观摩尔吸光系数为 $4.26 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, Cu(II) 的质量浓度在 0~2mg/L 时符合比尔定律。结合活性炭分离,建立了铜的形态分析流程,测定了茶汤中铜的各种主要形态及其分布。

(1) 主要试剂和仪器 Cu(II) 标准溶液:称取 0.3929g 基准 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 并溶于水,加几滴浓 H_2SO_4 ,用水稀释至 100mL,配制成 1g/L Cu(II) 的储备液,使用时按需要逐级稀释;间氯偶氮安替比林 (*m*-CAA) 试剂水溶液: $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$;邻苯二甲酸氢钾-NaOH 缓冲溶液 pH 值为 4.8;所用试剂除注明外均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

722 型分光光度计; 7520 型分光光度计; pH5-25 型酸度计。

(2) 茶汤的制备 称取数份茶叶试样,每份 15.00~20.00g,分别置于 500mL 浸取瓶中,各加入 250mL 沸水,在 95℃ 水浴中保温 20min,冷却至室温,静置后用倾泻法倾出清液,制得第 1 次浸泡液,再用相同的方法制备第二次浸泡液,合并两次浸泡液,即为

实验用茶汤。

(3) 实验方法 取一定量的 $\text{Cu}(\text{II})$ 标准溶液或样品溶液于 25mL 比色管中, 分别加入 4.0mL $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $m\text{-CAA}$ 溶液, 3.0mL 邻苯二甲酸氢钾- NaOH 缓冲溶液, 水稀释至刻度, 摇匀。用 0.5cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 在 630nm 处测量吸光度。

(4) 铜的形态分析

① 悬浮态与溶解态分离 取一定量的茶汤, 通过 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜, 取出滤膜放入消化瓶中, 加入浓 HNO_3 和浓 H_2SO_4 , 消化后按实验方法测定悬浮态铜, 滤液经浓缩后按上述方法消化后测定溶解态铜。

② 有机态与无机态分离 在 $50\mu\text{g}$ $\text{Cu}(\text{II})$ 标准溶液中加入 0.5mL 10g/L 柠檬酸钠, 使之形成配合物后, 再加入 0.2g 活性炭 (50 目, 预先用 0.1mol/L HNO_3 浸泡, 再用水洗涤至中性), 充分搅拌, 放置 3h 后过滤分离。活性炭用 6mol/L HNO_3 洗脱后再消化测定吸附的 $\text{Cu}(\text{II})$ 。

另取通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜的滤液, 按上述步骤加入活性炭吸附有机态铜, 与无机态铜进行分离, 洗脱、消化后测定有机态铜; 经活性炭分离后的滤液消化后测定无机态铜。

③ 茶汤总铜量及茶渣铜量测定 取一定量茶汤经浓缩消化后测定其总铜量; 将浸泡后的茶渣挤干, 消化后测定铜量。

4. 石墨炉原子吸收分光光度法和阳极溶出伏安法进行样品中重金属铜的形态分析^[141]

(1) 取样、样品处理 采样前对所用采样器皿、样品瓶、过滤器皿、电解池、石英试管和烧杯进行清洗, 首先用蒸馏水洗涤器皿, 再用 4mol/L HNO_3 浸泡 1 周。采样器、样品瓶、过滤器皿装入聚乙烯塑料袋封口备用; 电解池不用时用 8mol/L HNO_3 浸泡, 使用前用两次去离子水和 Milli-Q 纯水依次荡洗; 石英比色管和烧杯不用时则浸泡在 4mol/L HNO_3 中。样品处理操作在超净工作台内进行。

采集的样品带回实验室后,于超净台分别用 $1.00\mu\text{m}$, $0.40\mu\text{m}$, $0.20\mu\text{m}$ 微孔滤膜抽滤过滤,弃去开始的 50cm^3 滤液,直接接受滤液,根据实验要求,将样品进行不同处理。

(2) 样品测定 对于海水 pH 值条件下的形态测定,在添加待测元素标准溶液后,加入等当量 NaOH,控制标准溶液和 NaOH 溶液之和不超过 0.02cm^3 ,因此体积可以忽略,然后用 AD-2 半微分极谱仪,三电极系统进行海水中铜的形态测定。

有机态采用紫外光照射 (GGU-500 W-U 形紫外线高压汞灯),然后直接测定。

总量采用 AA-800 石墨炉原子吸收分光光度计对 $0.40\mu\text{m}$ 微孔膜过滤后的海水消解后测定。

5. 用溶出伏安法测定蛋白胨细胞生长液中易变形态铜^[142]

采用阳极阶梯溶出伏安法 (ASSV),通过使用交换介质方法,测定了蛋白胨细胞生长液 (PP) 介质中的易变形态铜 (包括铜离子、水合铜离子等不稳定的配合物),获得了易变形态占总量的摩尔分数及易变形态的表现稳定常数。

(1) 仪器与试剂 直径 3mm 的 Metrohm 628-10 玻碳圆盘电极,转速为 2000r/min ,在 10mg/L 的 Hg^{2+} 溶液中电沉积 120s 获得的汞膜作为工作电极 (MFE)。参比电极和辅助电极分别是饱和甘汞电极 (SCE) 和螺旋铂丝。仪器的使用条件参见相关文献。

铜标准溶液的质量浓度为 10mg/L ;交换介质为 0.5% 的乙二胺、 0.68g/L K_2HPO_4 、 0.15g/L KH_2PO_4 、 2.75g/L NaCl 和 0.122g/L MgSO_4 的水溶液;质量分数为 0.2% 、 0.5% 、 2% 的 PP 溶液; 1mol/L 的 NaOH 和 1mol/L 的 HNO_3 溶液用于调整酸度;整个实验中使用二次去离子水。

(2) 实验步骤 根据样品和标准溶液中铜的浓度,实验中采用不同的还原电位 (从 $-650\sim-1250\text{mV}$,相对于 SCE),还原时间也相应的在 300ms ~ 3min 之间变化。以阶梯扫描方式,步长为 10mV ,每步扫描时间为 $160\mu\text{s}$ 。

6. 离子交换-AES 法分析茶水中可溶性铁、铜、锰、锌的无机和有机形态^[81]

(1) 仪器 WSP-1 型平面光栅摄谱仪, 缝宽 $16\mu\text{m}$, 中间光栏 4mm ; WPF-2 型交流电弧发生器, 电流 7A , 曝光 40s ; $\phi 6\text{mm}$ 光谱纯石墨平头电极, 极矩 2mm ; 天津紫外 I 型感光板; Zeiss MD100 型测微光度计, P 标尺; PC-1500 计算机半自动译谱系统。

(2) 实验材料和溶液 Amberlite XAD-2 大孔网状树脂, 交换柱 $\phi 1.0 \times 7\text{cm}$, 树脂的处理、装柱和再生按相关文献进行, 使用时, 用与过柱液相同的盐酸溶液 ($\text{pH}2$) 平衡柱子; $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜: 使用前经稀硝酸处理; 标准系列溶液: 用光谱纯试剂配制的 Fe、Cu、Mn、Zn 标准储备溶液, 按逐级稀释法配成; 内标-载体混合溶液: 每毫升混合液中含 $\text{Bi}75\mu\text{g}$ 和 $\text{KCl-Na}_2\text{HPO}_4$ ($1:1$) 15mg , 使用时稀释 5 倍; 封闭剂溶液: 5% 火棉胶: 乙醚 = $1:1.5$; 高纯硝酸, 其余试剂皆为分析纯。

(3) 分析方法

① 茶水样的制备 称取茶叶 1.0000g 于 60°C 烘干、研细、过筛, 加 20mL 沸水浸泡 20min , 用倾泻法移出茶汤, 再重复浸泡茶渣两次。将三次茶汤混匀, 用 $0.45\mu\text{m}$ 微孔膜过滤, 弃去颗粒物。滤液(即为可溶态茶水样品)定容于 100mL 容量瓶中。

② 元素总量的测定 取两份可溶态茶水试液, 分别用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消化以破坏有机物, 蒸至小体积, 稀盐酸溶解, 转入 10mL 容量瓶中, 加内标-载体混合溶液, 2% HCl 定容。取 $80\mu\text{L}$ 试液(或标液), 加在已封闭好的光谱纯平头石墨电极头上, 烘干后进行光谱测定。

③ 有机态和无机态的分离和测定 将适量试液的 pH 值调至 2, 以 $3\text{mL}/\text{min}$ 的流速过柱, 用 50mL 1% HNO_3 分三次淋洗柱子, 将收集的流出液和淋洗液合并, 按测总量方法消化、定容, 测定元素的无机态含量。再用丙酮 30mL , 以 $5\text{mL}/\text{min}$ 的流速分三次洗脱柱上吸留的有机态金属, 除去洗脱液中的丙酮并进行消化, 测定元素的有机态含量。

7. 连续化学提取法测定土壤和淤泥样品中铜的形态
参见土壤和淤泥中镉、铅等的分析方法。

第十二节 铁的化学形态分析

一、铁的化学形态

铁的元素符号为 Fe，除单质外，在化合物中的化合价为 +2 价和 +3 价，它是动植物必需的化学元素之一。

铁的形态分析在生态环境、冶金和地质研究领域具有重要意义。如共存腐殖物改变铁的稳定性和铁与腐殖酸的共聚体又影响着其他微量成分的稳定性，为此铁形态分析始终是分析化学的一个热点。目前铁的形态分析主要包括不同价态铁的分析、植物中铁的存在形态（悬浮态和可溶态、无机结合态和有机结合态）分析以及土壤等环境样品中铁的存在形态（见后文）分析，涉及的方法主要有分光光度法、色谱法、流动注射法、电化学分析法等。对于不同价态铁样品的处理则分为三类：第一类是将 Fe(II) 和 Fe(III) 分离后分别测定；第二类是先测定 Fe(II) ，再将 Fe(III) 还原成 Fe(II) 后测定出总铁，用差减法求得 Fe(III) ；第三类是先测定 Fe(III) ，再将 Fe(II) 氧化成 Fe(III) 后测定出总铁，用差减法求得 Fe(II) ，有关这方面的研究已有综述^[143]总结。对于植物样品中的铁的存在形态分析一般采用水萃取（得到无机态）、强氧化性酸消化（根据样品的处理方法对应总铁含量或有机态铁）处理成溶液，然后用适当检测方法测定。而对于环境中铁的存在形态的分析仍采用连续提取法进行。

二、铁的化学形态分析

1. 阳离子交换、活性炭分离-光度法进行铁的形态分离和测定^[144]

采用阳离子交换、活性炭分离-光度法进行了铁的形态分离及测定，测定了茶汤及河水中铁的总量、悬浮态、溶解态、无机态、有机态、 Fe(II) 和 Fe(III) 等形态。

(1) 试剂和仪器 Fe(Ⅲ)标准溶液:按常规方法配制成 1mg/mL,使用时按需要逐级稀释;0.05% 7-(1-苯偶氮)-8-羟基喹啉-5-磺酸钠(PAHQSS)溶液:用少量乙醇溶解后,再用水稀释;邻苯二甲酸氢钾-氢氧化钠缓冲溶液(pH4.4);所用试剂为分析纯;实验用水为二次蒸馏水或石英亚沸蒸馏水。

722 型分光光度计;7520 分光光度计;ZD-2 型强酸度计。

732 型强酸型阳离子交换树脂(CER)柱:由 $\phi 8\text{mm} \times 150\text{mm}$ 带尖嘴玻璃管装入 0.2g 50~100 目 732 型强酸性阳离子交换树脂(预先用水和 HCl 浸泡,再洗涤至中性)。

(2) 离子交换分离 取一定体积的样品溶液,用 HCl 和 NaOH 调节 pH1.0,通过 CER 柱,控制流速 1~2mL/min,使 Fe(Ⅲ)被充分吸附,再用 0.1mol/L HCl 淋洗柱子,吸附的 Fe(Ⅲ)用 6mol/L HCl 洗脱,定容后测定。

(3) 测试方法 取一定含 Fe(Ⅲ)洗脱液于 50mL 容量瓶中,分别加入 3.5mL 0.05% PAHQSS 溶液,4.0mL $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ -NaOH 缓冲溶液,稀释至刻度,摇匀。用 1cm 比色皿,以试剂空白为参比,于 420nm 处测定吸光度。

(4) 铁的形态分析

① 悬浮态与溶解态的分离 取一定体积制备的茶汤或水样,通过 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜。取出滤膜放入消化瓶中,加入 15mL 浓 HNO_3 和 2mL HClO_4 ,盖上表面皿,低温加热至澄清,提高温度至冒白烟、近干、冷却后用稀 HCl 溶解,调节 pH1.0,通过 CER 柱,用 6mol/L HCl 洗脱吸附的 Fe(Ⅲ),定容后按实验方法测定悬浮态铁;滤液经浓缩后加入浓 HNO_3 和浓 HClO_4 。按同样方法消化、分离后测定溶解态铁。

② 无机态与有机态的分离 另取通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜的滤液,加入 0.2g 活性炭(50 目,预先用 0.1mol/L HNO_3 浸泡,再用水洗涤至中性)于浸取瓶中,充分搅拌,放置 4h 后过滤分离。活性炭吸附的为有机态铁,滤液(1)为无机态铁。

将分离后的活性炭加入 50mL 6mol/L HNO_3 ,充分搅拌后,

放置一定时间后过滤,滤液(2)按上述方法消化,分离后测定有机态铁;滤液(1)按上述方法消化、分离后测定无机态铁。

③ Fe(III) 与 Fe(II) 的分离 另取活性炭分离后的滤液,调节 $\text{pH}1.0$,通过 CER 柱,洗脱定容后测定 Fe(III) ; CER 流出液加入 H_2O_2 ,加热使 Fe(II) 氧化为 Fe(III) ,煮沸除去过量 H_2O_2 ,再通过 CER 柱,洗脱定容后测定 Fe(II) 。

2. 滤膜、活性炭分离-邻菲咯啉分光光度法研究铁的形态^[145]

采用滤膜、活性炭分离-邻菲咯啉分光光度法研究了铁的形态区别及测定条件,建立了铁的形态分离分析方法。可用此法测定河水样品中铁的总量、悬浮态、溶解态、无机态、有机态、 Fe(III) 离子以及亚铁离子等形态的含量。

(1) 主要仪器及试剂 岛津 UV-265FW 型自记分光光度计; 722 型光栅分光光度计。

铁标准储备液: 1000mgFe/L ,准确称取 1.0000g 铁粉(G. R.)溶解于 10mL 4mol/L 盐酸中,用水稀释至 1L ,摇匀备用;临用时再用 $\text{pH}5$ (用稀盐酸调得)的水逐级稀释至每毫升含 $10\mu\text{g}$ 铁摇匀;
 0.25% 邻菲咯啉水溶液:称取邻菲咯啉固体试剂(AR) 1g 溶于 400mL 水中(可加入 1mL $1:1$ 盐酸助溶)并置于棕色试剂瓶中保存备用。 $\text{pH}5$ 缓冲溶液:称取固体乙酸钠($\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, AR) 68g 溶于 950mL 水中用 36% (ω , AR) 调至 $\text{pH}=5$ 并用少量水定容至 1L (此缓冲溶液中 NaAc 浓度约为 0.5mol/L)。 0.2mol/L EDTA 溶液:溶解乙二胺四乙酸二钠(AR) 74.4g 于 15mL 浓氨水(AR)和 300mL 水中,并用水稀释至 1L ,摇匀。抗坏血酸:固体试剂(AR)。本实验用水均为煮沸后冷却至室温的二次去离子水或新制出的石英亚沸蒸馏水。

(2) 实验方法及操作 准确吸取不同体积的铁标准工作溶液($10\mu\text{gFe/mL}$)或已制备好的含铁($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$)样液若干毫升(视铁含量而定)于 25mL 容量瓶或比色管中,依次加入 2.5mL $\text{pH}5$ 乙酸-乙酸钠缓冲溶液、 1.00mL 邻菲咯啉显色剂溶液及 2.5mL EDTA 溶液,用水稀释至标线,摇匀,室温下静置 10min 在 510nm 波长

处用 1cm 比色皿以试剂空白做参比测定吸光度；接着给上述各容量瓶中均加入 10mg 固体抗坏血酸，摇匀，静置 20min，在同一波长处用 1cm 比色皿测定由样液中无机态总铁所形成的 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 络合物的吸光度。根据各标准系列显色溶液的含铁量与对应吸光度绘制标准曲线；按照标准曲线法求得各样品溶液铁含量。

(3) 工作曲线的线性及范围 该体系在 $\text{Fe}(\text{II})$ 含量为 $0 \sim 100 \mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内服从比耳定律，将数据进行回归处理求得回归方程为： $A = 4.94 \times 10^{-2} + 1.789 \times 10^{-1}c$ ，相关系数 $r = 0.9980$ 。

(4) 形态分离和分析

① 悬浮态与溶解态铁的分离及样品处理操作 准确吸取一定体积的河水样品，用孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤，滤毕取出滤膜放入消化瓶中，加入 15mL 浓 HNO_3 和 2mL HClO_4 ，瓶口盖一小漏斗，低温加热至澄清，提高温度至冒白烟，近干，取下稍冷，用少量稀盐酸溶解并定容至一定体积供测悬浮态铁含量使用。

② 无机态与有机态铁待测液的制备 取上述通过滤膜的滤液用 6mol/L 盐酸调至 pH1，按 1 重量加入活性炭（80 目，预先用 0.1mol/L HNO_3 浸泡，再用水洗涤至中性低温烘干并粉碎）于盛样液的锥形瓶中，充分摇匀，放置 4h 后过滤分离，滤液供测无机态（ Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ）使用。

被活性炭吸附的为有机态铁，将分离后的活性炭放入一小烧杯中，加 50mL 6mol/L HNO_3 ，充分搅拌洗出有机态铁，过滤去掉固相，滤液再按上述方法加入 HClO_4 消化并测定有机态铁。

3. 火焰原子吸收光谱法测定天然水中微量铁形态^[146]

用抗坏血酸为还原剂，使二价铁离子与邻菲咯啉（phen）形成螯合物，用硝基苯萃取，火焰原子吸收光谱法测定有机相中的铁。方法检出限为 1.7ng/mL ，回收率为 $98.0\% \sim 109.6\%$ ，线性范围为 $0 \sim 10.0 \mu\text{g/mL}$ （原水相），线性相关系数为 0.9994。测定结果与 ICP-AES 法结果对照相对误差小于 9.46% 。

(1) 仪器与试剂 日立 Z-8000 型偏光塞曼效应原子吸收分光

光度计；工作条件为灯电流 4mA，燃烧器高度 7mm，光谱通带宽 0.2nm，波长 248.3nm。

(2) 试剂 Fe_2O_3 标准溶液：1mg/mL，称取光谱纯 Fe_2O_3 1.000g 于 100mL 烧杯中，加入 $\text{HCl}(1+1)$ 20mL，加热溶解后移入 1L 容量瓶中，用蒸馏水稀释至 1L，摇匀，使用时，稀释为 100 μg /mL 标准工作溶液。邻菲咯啉溶液：5g/L。抗坏血酸溶液：10g/L(现用现配)。

(3) 试验方法 在 50mL 比色管中加入适量的铁标准溶液，依次加入抗坏血酸溶液 2.5mL，邻菲咯啉溶液 2.5mL， $\text{HClO}_4(1+3)$ 1.0mL，用 1.0mol/L NaOH 溶液调节 pH 值至 3 时，用蒸馏水稀释至刻度，加入硝基苯 3.0mL，充分振荡 3min，溶液静止 30min 分层，用原子吸收仪器测定有机相中铁。

(4) 工作曲线 取 100.0 μg /mL Fe_2O_3 标准溶液 0mL，0.5mL，1.0mL，2.0mL，3.0mL，4.0mL，5.0mL 于 50mL 比色管中，按试验方法操作测得线性范围为 0~10.0 μg /mL(原水相)，相关系数为 0.9994。

4. 原子吸收光度法测定花卉中铁的形态^[147]

(1) 实验仪器与测试条件 仪器为 Spectro AA-10 原子吸收分光光度计；测试条件为波长 248.3nm，灯电流 5.0mA，狭缝 0.2nm，空气流量 4.5L/min，乙炔流量 1.4L/min。

(2) 实验材料 菊花、芙蓉花、金银花、紫红杜鹃等花卉，样品水分含量按 GB 5009.3—85 水分含量测定法测定。

(3) 样品预处理 将鲜花用二次蒸馏水清洗干净，于 55~60℃ 恒温干燥箱中烘干、冷却，装入具塞瓶中备用。

(4) 花卉中微量元素总 Fe 含量测定 准确称取干燥花样品 0.500g 于烧杯中，加入 10mL 浓 HNO_3 浸泡过夜，加入 2mL HClO_4 ，在电炉上加热至样液清亮、近干，放冷，加水 5mL 煮沸数分钟再至近干，放冷，用水定容至 50mL，同时制作空白。

(5) 形态分析方法 准确称取干燥花样品(A) 2.500g 于烧杯中，加水约 200mL，在电炉上煮沸后按头煎 40min，二煎 30min 文火保

温, 冷却, 用 G_2 滤器抽滤, 冲洗 2~3 次, 得头煎液 C 和残渣 B。C 经浓缩后定容, 再将残渣 B 烘干, 称重后取 4/5 加水约 200mL。二煎煮沸后文火保温, 抽滤、冲洗同前操作, 得残渣 D 和二煎液 E, E 经浓缩后定容。将等量的 C、E 混匀, 离心, 通过 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜(事先用 HNO_3 处理过), 抽滤, 得可溶态液 F 及悬浮态残渣 G。分别将 A、G 消化, 测定 Fe 含量, 同时制作空白。

5. 离子交换-AES 法测定茶水中可溶性铁的无机和有机形态^[81]
参见铜的化学形态分析内容。

目前已开展铁形态研究的植物包括茶叶、绞股蓝茶、返魂草、锁阳等众多品种。

6. 离子色谱-原子吸收联用测定水体中的 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ ^[148]

用 Shimpack 阳离子交换柱分离 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$, 用石墨炉原子吸收法 (GFAAS) 检测, $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 的检出限分别为 3.8ng/mL 和 7.7ng/mL , 可用于检测自来水和河水的铁的价态。

(1) 仪器 使用岛津 HIC-6A 离子色谱仪, 配以 $\phi 5\text{mm} \times 150\text{mm}$ 阳离子柱 (Shimpack) 进行分离, 日立 180-80 原子吸收分光光度计进行检测, 石墨炉原子化条件按仪器说明书中给出的最佳条件。

(2) 试剂 流动相: 以分析纯乙二胺与亚沸蒸馏水配以柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 制成, 并用超声法去气。 $\text{Fe}(\text{III})$ 标准溶液: 溶解分析纯 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 加适量浓 HNO_3 稀释而成。 $\text{Fe}(\text{II})$ 标准溶液: 溶解分析纯 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 加适量浓 HCl 稀释而成; 实验所用溶液均用去离子水配制, 并用 0.45 滤膜过滤。

(3) 实验装置改进和操作步骤 由于实验过程中要将去离子水流动相和样品溶液交替流过柱子, 而岛津 HIC-6A 离子色谱只有单泵驱动流动相, 故自配电磁阀于储液和高压泵之间, 以便于转换溶剂。具体装置如图 5-5。

开机后先将电磁阀接通淋洗液, 使之流过柱子, 以电导检测器

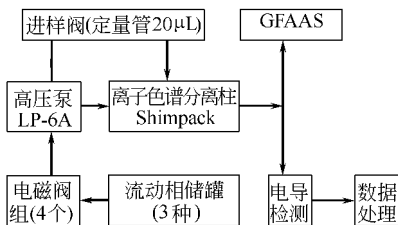


图 5-5 实验装置

监测，待基线稳定后进样，由进样管体积保证每次进样 $20\mu\text{L}$ 。对低浓度的样品，改为先浓缩后分离。用电磁阀关闭淋洗液，将电磁阀接通样品溶液使之流入柱子，进样时间结束后，电磁阀再次

监测，待基线稳定后进样，由进样管体积保证每次进样 $20\mu\text{L}$ 。对低浓度的样品，改为先浓缩后分离。用电磁阀关闭淋洗液，将电磁阀接通样品溶液使之流入柱子，进样时间结束后，电磁阀再次

接通淋洗液，使淋洗开始计时。在确定的时间开始收集淋洗液，每管收集 0.5min 。用微量注样器注入石墨炉进行检测。检测结束后，将电磁阀接通清洗剂，使之进入柱子，以清除淋洗液而保护柱子。

(4) 标准工作曲线 配制一系列浓度的 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 进行测定，可获得的标准工作曲线。对 $\text{Fe}(\text{III})$ ： $y = 4.92 \times 10^{-2}x - 3.03 \times 10^{-3}$ ， $r = 0.9989$ ，线性范围 $10 \sim 100\text{ng/mL}$ ，检出限 (3σ) 为 7.7ng/mL ；对 $\text{Fe}(\text{II})$ ： $y = 4.69 \times 10^{-3}x + 1.24 \times 10^{-2}$ ， $r = 0.9987$ ，线性范围 $5 \sim 100\text{ng/mL}$ ，检出限 (3σ) 为 3.8ng/mL 。

(5) 实际样品的测定 测试水样均用酸调 $\text{pH} < 2$ ，滤纸过滤后，再用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤。采用标准曲线和标准加入法测定。

7. Fe-Ferron 逐时络合比色法研究聚合硅酸铝铁(PAFSC)中铁的形态^[149]

(1) 主要仪器 UV-754 型分光光度计；pHS-2 型酸度计及常规仪器。

(2) 主要试剂 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， Na_2CO_3 ， Na_2SiO_3 ，盐酸，NaAc 和 Ferron 试剂均为分析纯。

(3) PAFSC 的制备 以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，无水碳酸钠，盐酸和硅酸钠为原料在一定工艺条件下制备出不同碱化度 B 和 $n(\text{Al}) : n(\text{Fe}) : n(\text{Si})$ 摩尔比的 PAFSC 产品，产品浓度以 Fe^{3+} 计。

(4) Fe-Ferron 逐时络合比色法 于 50mL 容量瓶中加入 2mL 的 $1:1$ 盐酸、 4mL 20% 的 NaAc 溶液、 5mL 0.2% 的 Ferron 试剂，振荡混匀。准确量取一定量的待测铁溶液加入容量瓶中并立即

开始计时, 用去离子水稀释至刻度, 充分混匀后以不含铁的试剂空白作参比, 在 600nm 波长处测定吸光度, 并逐时记录。

(5) 铁标准曲线的制作 用酸化的铁的标准溶液绘制 Fe-Ferron 反应的吸光度与浓度标准曲线。其中铁的浓度为 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ mol/L}$ [在该浓度范围内, 吸光度 A 与铁的浓度 $c(\text{Fe}^{3+})$ 有良好的线性关系]。显色后以空白样为参比, 于 600nm 波长下测定 Fe-Ferron 溶液的 A 值, 得到 $A = -0.00108 + 0.0451c$, 相关系数 $r = 0.99962$ 。

(6) 铁工作曲线的制作 取 2mL (1:1) 盐酸, 4mL 20% 的 NaAc 溶液、5mL 0.02% 的 Ferron 溶液于 50mL 容量瓶中, 加去离子水稀释至刻度, 用微量进样器将大约 $7\mu\text{L}$ 的 0.3mol/L 样品注入比色液中, 即刻计时, 并迅速混合均匀, 立即在 UV-754 分光光度计上于 600nm 波长处逐时测定吸光度的变化, 可得 Fe-Ferron 逐时络合比色工作曲线。结合工作曲线和铁的标准曲线, 可定量求出样品中的以 Fe_a 、 Fe_b 和 Fe_c 形态所占的摩尔分数。

根据不同铁的水解形态与 Ferron 试剂配合的不同速率, 可将铁的形态区分为三部分, 即 Fe_a 、 Fe_b 和 Fe_c 。 Fe_a 是指瞬间与 Ferron 试剂反应的铁, 包括自由铁离子及铁的单核羟基配合物; Fe_b 为反应进 3h 后, 吸光度曲线接近饱和的水平线时, 这一阶段与 Ferron 试剂反应的铁的形态, Fe_b 代表一系列铁的多核羟基配合物或称低聚合度铁的无机高分子; Fe_c 代表铁的高聚物形态。3 种形态的量之间的关系式: $n(\text{Fe}_c) = n(\text{Fe}_T) - n(\text{Fe}_a) - n(\text{Fe}_b)$, 式中: $n(\text{Fe}_a)$, $n(\text{Fe}_b)$, $n(\text{Fe}_c)$, $n(\text{Fe}_T)$ 分别为 PAFSC 样品中 Fe_a , Fe_b , Fe_c 形态的量和各种形态铁的总量, mol。

8. 用连续化学提取法提取、原子吸收法测定土壤中铁的形态^[150]

(1) 样品的化学提取 按下述顺序和提取剂处理。

① 代换态铁 (可交换态铁) 1mol/L MgCl_2 , pH7, 振荡提取;

② 松结有机铁 0.1mol/L $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + 0.5mol/L Na_2SO_4 , pH9.5, 振荡提取;

- ③ 碳酸盐结合铁 1mol/L NaAc-HAc , $\text{pH}5.0$, 振荡提取;
 - ④ 氧化锰结合铁 $0.1\text{mol/L NH}_2\text{OH-HCl}$, $\text{pH}2.0$, 振荡提取;
 - ⑤ 紧结有机铁 H_2O_2 氧化, 1mol/L MgCl_2 , $\text{pH}7$, 振荡提取;
 - ⑥ 无定形铁 $0.175\text{mol/L (NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0.14\text{mol/L H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{pH}3.25$, 避光振荡提取;
 - ⑦ 晶形铁 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 0.3mol/L 柠檬酸钠- 1mol/L NaHCO_3 , $\text{pH}7.3$, 80°C 水浴提取;
 - ⑧ 硅酸盐矿物铁 王水- HClO_4 消煮提取。
- (2) 分析测试 各形态的铁含量用火焰原子吸收光谱法测定。

第十三节 其他元素的形态分析

一、锌的化学形态分析

锌的化学符号为 Zn , 形成化合物时的化合价为 $+2$ 价。锌是植物必需的微量营养元素, 它对碳水化合物代谢、蛋白质代谢、植物生长素代谢及细胞膜的功能和结构有很大影响, 也与植物抗病害有很大关系^[151,152]。

土壤是植物所需养分的主要供给源。土壤中的锌可分成水溶态、吸附态、碳酸盐及强吸附态、金属有机物络合态、铁-锰氧化物结合态、有机结合态、残留态等多种形态。元素的形态不同, 其生物效应相差甚远。这些形态的锌并非都能被植物所利用, 且各形态之间存在着相互转化。已有证据表明, 过量的锌会对生物造成毒害。因而研究锌的化学形态对于土壤质量监测和评价以及为农业生产服务都具有重要的意义。

原子吸收光谱法为金属离子常用的分析方法之一, 在锌的分析上也不例外, 可以用于分析植物、土壤、环境污泥、水体中存在的锌的含量, 结合其他分析分离技术, 可用于锌的形态分析。

从目前的研究报道看, 有关锌形态分析的研究大都集中在植物

以及土壤上,下面各举一例予以说明,其他研究参见锰、铜、铁的形态分析的相关内容。

1. 萃取分离、原子吸收光谱测定茶汤中锌的形态^[153]

在 pH4.0 的缓冲溶液介质中,无机锌与络合剂反应生成可溶于有机萃取剂的螯合物,经分离后无机锌转移入有机相、水溶性有机锌则留在水相,如采用标准加入法定量,则被测溶液可不必经消化处理,就可用原子吸收光谱仪分别测定茶汤中的总锌和经萃取分离水相中的有机锌。用总锌减去有机锌得无机锌含量。总锌、有机锌和无机锌的回收率分别为 98.9%、96.8% 和 99.6%;总锌和有机锌含量的变异系数分别为 3.2% 和 4.4% ($n=10$)。

(1) 试剂配制

① 缓冲溶液 称取柠檬酸 84g 溶于 450mL 水,加 3 滴 0.1% 酚红指示剂、滴加氨水至溶液变红 (pH4.0),再加水至 500mL。

② 络合剂 称取二乙氨基二硫代甲酸钠 (DDTC) 和吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDC) 各 2.0g,溶解于 100mL 水中,过滤 (临用时配制)。

③ 锌标准溶液 称取金属锌 0.5g,用 10mL 6mol/L 盐酸溶解,定容至 500mL。此溶液再经 100 倍稀释、浓度为 $10.00\mu\text{g/mL}$ 。

④ 有机锌溶液 (回收试验用) 取茶汤 20mL,加缓冲溶液和络合剂各 5.0mL、用四氯化碳 20mL 萃取、水相经原子吸收光谱测定、锌浓度为 $0.37\mu\text{g/mL}$ 。

⑤ 无机锌溶液 (回收试验用) 吸取锌标准溶液 5.00mL 于 100mL 容量瓶中、加水至刻度、浓度为 $0.50\mu\text{g/mL}$ 。

(2) 操作步骤 取茶汤 20.00mL (全量法浸泡,可减少取样量) 于 50mL 具塞比色管中 (两份),各加入 5.00mL 缓冲溶液,一支 (测总锌) 加入 5.00mL 水,待测;另一支 (测有机锌) 加入 5.00mL 络合剂、并用 20mL 四氯化碳萃取,水相待测。分别吸期待测溶液 4.70mL 各 4 份于 4 支 10mL 具塞比色管中 (A_0 、 A_1 、 A_2 和 A_4),用 $100\mu\text{L}$ 微量加样器分别加入锌标准溶液 0、 $100\mu\text{L}$ 、

200 μ L 和 300 μ L, 再补加水至 5.00mL, 摇匀后用原子吸收测定 A_0 、 A_1 、 A_2 和 A_4 的吸收值。仪器条件为波长 213.9nm, 灯电流 4mA, 狭缝 0.5mm、燃烧器高度 6mm, 空气流量 8.0L/min, 乙炔流量 1.2L/min、火焰蓝色。

2. 化学提取、原子吸收分析土壤中不同形态的锌^[154]

采用化学连续提取方法, 分别对土壤中不同形态锌进行分离和提取, 用火焰原子吸收法对提取液中痕量锌进行测定和加标回收试验。

(1) 仪器 岛津 AA-670 原子吸收光谱仪; 岛津 PR-4 型行式打印机; 锌空心阴极灯; CS501 型超级恒温器 (带电接点水银温度计); HY-4 调速多用振荡器; 80-1 沉淀离心机; pHs-3C 精密 pH 计。

(2) 试剂 $Mg(NO_3)_2$ (AR); $Na_4P_2O_7$ (AR); $NH_2OH \cdot HCl$ (AR); H_2O_2 (G.R); 浓 HNO_3 (G.R); 浓 HCl (G.R); $NaOH$ (AR); $SrCl_2$ (AR); 锌储备液 1000mg/L; 高纯去离子水; 冰醋酸 (AR) 和无水醋酸钠 (AR) 配成 pH=5.0 的 NaAc-HAc 缓冲溶液。

(3) 浸取条件

① 水溶态锌 准确称取 1.0000g 烘干、研细并过 100 目尼龙筛的土样于 10mL 的离心管中, 加 10mL 高纯去离子水, 室温下振荡浸取 2h 后, 取出在 2000r/min 下离心分离 20min, 清液用 1% 的 HNO_3 定容于 10mL 比色管中, 待测。

② 吸附态锌 在 10mL 离心管中准确称取 1.0000g 制备好的土样, 加入 10mL 去离子水, 在室温下振荡浸取 2h, 离心分离, 清液储存在容量瓶中待做干扰试验用。残渣中加入 10mL pH7.0 的 1.0mol/L 的 $Mg(NO_3)_2$ 溶液, 在室温下振荡浸取 4h 后于 2000r/min 下离心分离 20min, 清液用 1% HNO_3 定容于 10mL 的比色管中, 待测。

③ 碳酸盐及强吸附态锌 在浸取了吸附态锌后的离心管中, 加 8mL 去离子水洗涤, 离心后弃去, 然后分别加入 10mL pH5.0

的 NaAc-HAc 缓冲溶液, 在室温下振荡浸取 5h 后, 于 2000r/min 离心分离 20min, 清液用 1% 的 HNO_3 定容于 10mL 的比色管中, 待测。

④ 有机物络合态锌 在上步经过清洗的残渣中, 加入 10mL 0.05mol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液, 室温下连续振荡浸取 20h, 清液用 1% 的 HNO_3 定容于 10mL 的比色管中, 待测。

⑤ 铁-锰氧化物结合态锌 在上步残渣中, 加入 10mL pH2.0 的 0.1mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 在 75℃ 超级恒温器中水浴浸取 2h, 且每隔 20min 取出离心管在振荡器上振荡 2min, 在浸取的过程中, 由于恒温且时间较长, 离心管中的水分会随之蒸发, 因此应适时补充适量的去离子水, 离心分离后, 清液用 1% 的 HNO_3 定容于 10mL 的比色管中, 待测, 测定时稀释 10 倍。

⑥ 有机结合态锌 取上步残渣, 用去离子水少量多次全部转入 50mL 的离心管中, 然后在烘箱中于 120℃ 的温度下烘至近干, 冷至室温后加入 5mL pH2.0 的 H_2O_2 和 3mL 0.02mol/L HNO_3 , 放在 75℃ 的超级恒温器中水浴浸取 2h 后, 又加入 pH2.0 的 H_2O_2 3mL, 继续恒温浸取 2h 后, 取出冷却。在恒温的过程中, 每隔 15min 取出离心管并摇动一次。待冷却以后, 加入 10mL 2mol/L 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (含 20% 的 HNO_3) 溶液, 在室温下振荡浸取 30min, 离心分离后, 清液用 1% 的 HNO_3 定容于 25mL 的容量瓶中, 待测。测定时稀释 10 倍后测定。

(4) 加标回收试验 取一定量的各形态浸取液于 10mL 的比色管中, 加入 0.5mL 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的锌标准溶液, 加干扰抑制加标时, 在加标的基础上再加 0.25mL 10% 的 SrCl_2 溶液, 用去离子水定容至 10mL 刻度, 然后用火焰原子吸收光谱仪测定。

二、钼的化学形态分析^[155]

钼的化学符号为 Mo, 形成化合物时的化合价为 +2 价、+4 价和 +6 价, 其中稳定态的化合价为 +6 价。钼是植物生长和发育所需的七种微量元素之一, 没有钼, 植物就无法生存, 动物和鱼类一样, 同样也需要钼。目前, 有关钼的形态分析主

要集中于土壤样品，采用的方法仍为原子吸收光谱法，下面举一例说明。

1. 仪器及工作条件

WFX-110 型原子吸收分光光度计，HL-1 型钨空心阴极灯，KS 型康氏振荡器，80-2B 低速台式离心机。

原子吸收分光光度计工作条件：分析线波长 333.3nm；狭缝宽度 0.4nm；灯电流 3.0mA；干燥 105℃，15s；灰化 1400℃，20s；原子化 2600℃，5s；清洗 2800℃，1s；氩气流量 0.6L/min，进样体积 20 μ L。

2. 主要试剂

1mg/mL 的钼标准溶液：称取 1.8403g 钼酸铵于 500mL 烧杯中，以少量水溶解，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。使用时逐级稀释。

pH 3.3 草酸-草酸铵溶液：称取 12.6g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 24.9g 的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 于 500mL 烧杯中，溶解后，定容于 1000mL 容量瓶中。

3. 土壤样品的处理

将采集的土壤样品全部倒在塑料板上，压碎土块，除去植物根、茎、叶等杂物，铺成薄层，在室温下风干。将风干的土样用木棒碾碎，通过 2mm 孔径尼龙筛，以除去沙砾和生物残体，筛下样品反复按四分法缩分，将缩分后的 250g 样品用玛瑙研钵磨细，通过 160 目尼龙筛，混匀、装瓶备用。

4. 实验方法

(1) 有效态钼的提取 称取 1.0000g 通过 160 目筛的土壤样品于 10mL 离心管中，加入 10mL 提取液，加塞连续振荡 6h，然后以 3000r/min 离心 30min，取上层清液进行测定。

(2) 残留态钼的提取 将上述残留的土壤用高纯水洗涤 3 次，洗涤液离心弃去，于离心管中加入 H_2SO_4 : HNO_3 : HClO_4 为 1 : 5 : 20 的混合酸 5mL，水浴 (90~100℃) 加热至样品分解完全，冷却，干过滤于 50mL 容量瓶，用高纯水定容。

三、钴、镍的化学形态分析

钴、镍的化学符号为 Co 和 Ni, 可形成 +2 和 +3 价化合物, 它们都是一种重要的金属, 不论是单质还是化合物在工农业生产中都具有重要的用途。有研究表明, 钴是反刍动物的必需营养元素, 缺钴将引起反刍动物患贫血消瘦病, 而动物缺钴则是由于土壤缺乏足够的可供植物吸收的钴, 所以饲料缺钴是导致反刍动物缺钴的直接原因, 因此研究环境中钴的形态对于动物生长具有较大的意义。此外, 由于⁶⁰Co 具有放射性, 已在探伤、辐射化学等众多领域得到应用, 研究钴的化学形态以及迁移规律对于辐射废料的合理处置也具有重要的意义。目前有关钴和镍的形态分析的研究不是太多, 且主要集中在土壤、河流沉积物、污水处理沉积物中的存在形态分析上, 综合现有报道, 将其化学形态分析总结如下。

1. HPLC 分析钴、镍在中草药中的形态^[156]

(1) 仪器 高效液相色谱仪: 由 LC-6A 型泵主机、紫外可见检测器 (SPD-6AV D₂, 2545nm)、进样阀、柱室 (CTO-6A)、台式记录仪 (R-112)、系统控制器 (SCL-6A)、微处理机 (FDD-1A) 组装而成 (各部件均产自日本岛津公司)。超声振荡器: CX-250 型。色谱柱: ODS (日本岛津公司)。

(2) 试剂 金属离子标准溶液: 准确称取有关金属、盐或氧化物的分析纯或优级纯品溶于硝酸等适当溶剂, 配成 1.000mg/mL 的储备液, 临用时稀释到所需浓度。二乙基二硫代氨基甲酸钠 (DDTC) 水溶液: 1%, 储存于棕色瓶中, 用前每 100mL 溶液用三氯甲烷 10mL 萃取三次以除杂质。流动相: 水-甲醇混合溶剂 80:20。中草药: 甘草、陈皮、茉莉等均为市售品再经合适处理。所用的试剂如无特别说明均为分析纯或优级纯品, 用水为去离子水或双蒸水。

(3) 实验方法 准确移取已制备好的分析样液适量于 50mL 分液漏斗中, 加水至 10mL, 分别加入 pH 5.16 的醋酸盐缓冲液 1.0mL、1%DDTC 溶液 1.0mL 摇匀; 加入 2.0mL 三氯甲烷振荡 5min, 待分层后转移有机相至小样品瓶中; 用 4.0mL 0.5mol/L

盐酸溶液振荡 5min 洗涤有机相。萃取液经脱脂棉过滤入另一干燥样品瓶中,用微量注射器取 $10\mu\text{L}$ 进样,在色谱条件下测定峰高或峰面积,对比标准液确定含量。

(4) 样品处理 按中草药微量元素形态分析的特定要求先制备甘草、陈皮及茉莉根的试样。然后分别用干灰法分解原药及药渣,用湿消解法分解煎汁及过膜滤液。

干灰法:取原药或渣的干样 2500g 于石英坩埚中,用水润湿,加硝酸及硝酸镁 (10%) 溶液数滴。先在电热板上低温加热 40min,然后取出置于马弗炉中于 $500\sim 550^{\circ}\text{C}$ 下灰化 4h;待残渣转白或淡黄色后,冷却,加少量盐酸温热使残渣全溶,定量转移(如有不溶物应过滤)并定容于 25mL 容量瓶中。此溶液每毫升相当于 0.1000g 原样。

湿消解法:准确称取已摇匀的煎汁 1g 置于 150mL 锥形瓶中,加 5mL 浓硝酸浸泡 24h。然后加 1mL 高氯酸,在电炉上低温加热,先赶尽 NO_2 ,后蒸至冒 HClO_4 白烟。烟尽后定量转移于 25mL 容量瓶中定容。本法亦适用固体试样的分解。

2. 石墨炉原子吸收光谱法分析酒中不同形态的钴^[157]

以三甲基苄基氯化铵 (TMBAC) 和硫氰化钾为络合剂,在适宜的酸度条件下。用氯仿萃取 (TMBAC) $-\text{Co}^{n+}-\text{CNS}^-$ 的络合物,分离 Co^{n+} 和维生素 B_{12} 。用石墨炉原子吸收光谱法加基体改进剂测定 Co^{n+} 和维生素 B_{12} 中的钴,由于维生素 B_{12} 既不溶于氯仿亦不被三甲基苄基氯化铵络合,与 Co^{n+} 的分离效果甚佳。

(1) 仪器与试剂 日立 Z-8000 型偏振塞曼原子吸收分光光度计,钴空心阴极灯。微量进样器,热解石墨管。仪器工作条件:波长 240.7nm;灯电流 10.0A;狭缝 0.2nm;载气流速 200mL/min,原子化阶段载气流速 30mL/min,进样体积 $20\mu\text{L}$,测量峰面积吸光度读数。石墨炉升温程序:干燥 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 30s;灰化 1100°C 30s;原子化 2700°C 10s;清除 2800°C 3s。

试剂 钴标准液质量浓度 $\rho_1 = 1000\text{mg/L}$;硝酸 (优级纯 GR);高氯酸 (GR);盐酸 (GR);三氯甲烷 (AR);三甲基苄

基氯化铵 (AR); 硫氰酸钾 (AR); 氨水 (AR) (北京化工厂)。

(2) 样品测定

① 酒类的消解 取 5.0mL 样品于高压溶样罐中, 加高氯酸 0.50mL, 硝酸 5.0mL, 在干燥箱中恒温 (150℃, 3h), 在电热板上赶酸, 将样品置于 10mL 容量瓶中, 用去离子水稀至刻度, 摇匀。

② 制作工作曲线 (A-c) 取 5 支 60mL 分液漏斗分别加入钴标准使用液 (质量浓度为 $\rho_2 = 100\mu\text{g/L}$) 0, 0.25mL, 0.50mL, 0.75mL, 1.00mL, KCNS (浓度 $c = 2.5\text{mol/L}$) 体积 V_1 均为 2.5mL, $\omega = 1\%$ 的 TMBAC 体积 V_2 均为 12mL, 水相总体积 V_3 均为 25mL, (先用 1+1 氨水和 1+1 盐酸调节 pH6), CHCl_3 体积 V_4 均为 5.0mL (振荡萃取 5min, 静止 15min)。有机相转移至磨口试管中, 按仪器的工作条件测定吸光度值, 绘制 A-c 曲线。

③ 维生素 B_{12} 的测定 将消解后酒样 5.00mL, 按②测定, 得总钴量。

④ 游离钴的测定 取酒样 5.00mL, 按②测定, 得游离钴质量分数。

3. 溶剂浸提法分析植物中镍的存在形态^[158]

植物中的存在镍有多种形态, 用不同试剂进行提取可获得不同结合形态的镍, 如乙醇浸提组分, 水溶性组分, 氯化钠浸提组分, 盐酸浸提组分等。

称取植物的叶或根 (鲜重 4~5g), 用 80 乙醇浸提 4 次 (100mL 乙醇 25℃下浸提 18h, 过滤后残渣用 100mL 乙醇浸提 2h, 过滤后用 50mL 乙醇各浸提 2h, 滤液合并后约为 300mL); 所得残渣再按该方法依次用纯水、1mol/L NaCl、1mol/L HCl 浸提, 得到相应组分的镍的滤液, 最后剩余的残渣则为残渣态镍。各级浸提后所得的过滤液分别收集于 300mL 的高脚烧杯内蒸发干固后, 用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消化, 原子吸收光度法测定镍含量, 其中氯化钠和盐酸浸提的组分用 DDTc-MIBK 萃取后再用原子吸收光度法定量,

仪器为日立 Z-6100。

4. 土壤、河流沉积物中锰、钴、镍的化学形态研究

参见镉、铅、铜等的化学形态分析内容。

四、钙的化学形态分析

钙是生物体内存在的常量元素之一，钙具有很多的生理作用。首先具有结构作用-能稳定蛋白质的构象， α -淀粉酶，DNA 酶和微生物蛋白质酶中的钙都起这种作用；其次具有固体骨架作用，大部分的骨架物质是由无机钙化合物组成；它还具有引发某些生理活性的功能。钙在植物生长发育和各种细胞功能中起调控作用。钙离子作为结构成分在细胞壁和细胞壁的结构中起稳定性作用。进行钙的形态的分析可以帮助人们有针对性的合理选择食物，补充人体中钙的损失，也可对中医药治疗疾病提供部分依据。

目前，钙离子的形态分析主要集中在营养食品、中药、保健品等的分析研究上，分析所采用的仪器为原子吸收仪和等离子体发射光谱仪。

1. 植物中钙的形态分析^[159]

用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 对白菜、芥蓝、小青菜、韭菜等蔬菜中的钙元素进行分析，按照一般的分离方法，将蔬菜中存在的钙分为可溶性游离态钙、无机态钙和有机态钙三种形态，采用不同的处理方法对不同形态的钙进行了分离和测定，具体条件如下。

(1) 样品预处理 将采集的蔬菜洗净后，在 80℃ 烘烤 5h，研碎成直径约 0.5cm 的碎片。

(2) 实验方法

① 可溶性游离态钙采用水浸提 精称 1g 样品于 150mL 小烧杯中，加 20mL 高纯水浸泡，液面淹没叶片，加盖放置 12h 后，过滤，滤液用 25mL 的容量瓶收集，滤液内加入 6mol/L HCl 2mL，使溶液含酸约 10%，用高纯水定容，摇匀后测定。

② 无机态钙采用盐酸提取 在水浸提后的滤渣内加入盐酸 (HCl : H₂O = 1 : 3) 10mL，在低温电炉上煮沸 15~20min，稍

冷, 过滤, 在滤渣内再加 10mL 上述盐酸, 煮沸 15~20min, 冷却过滤, 两次滤液合并到 25mL 容量瓶内, 定容后测定。

③ 有机态钙用硝酸消解 在水浸提和盐酸提取后的滤渣内加 10mL 硝酸, 浸泡 12h, 样品成红灰色黏稠状, 置于低温炉上小火加热使滤渣全部溶解, 稍冷再加 5mL 硝酸和 3mL 高氯酸, 继续加热使二氧化氮慢慢逸出, 试样溶解完全, 溶液变澄清透明 (如果在硝酸蒸尽之前有机物仍未全部溶解, 还要补加硝酸)。继续升温加热至高氯酸沸腾, 溶液冒浓白烟, 剩余约 5mL (勿蒸干) 取下冷却, 收集于 25mL 容量瓶中, 定容摇匀后测定。

2. 食品饮料中钙的形态分析^[160]

牛奶的营养十分丰富, 含有丰富的蛋白质、维生素以及微量元素, 其中蛋白质含量约 2.5%, 由于蛋白质分子中含有巯基和氨基, 这些基团具有与金属离子螯合 (或络合) 的能力, 这样牛乳中的钙有的会以蛋白结合态 (蛋白钙) 存在, 有的会以游离态钙离子存在。用原子吸收光度计结合其他分离手段可分析测定牛奶中钙的存在形态, 采用的原理为: 牛乳经 0.24mol/L 盐酸稀释, 用标准加入法直接测定总钙含量。牛乳经三氯乙酸沉淀分离, 吸取上清液稀释, 用标准曲线法测定游离钙含量, 用差减法计算蛋白钙含量。具体操作步骤如下。

(1) 标准加入法定量总钙 吸取 5.00mL 牛乳于 100mL 具塞比色管, 加 0.24mol/L 盐酸至刻度, 摇匀后吸取 4 份 5.00mL 于 4 支 50mL 容量瓶中, 加入钙标准储备液 0.00、1.00mL、3.00mL 和 5.00mL, 再用 0.24mol/L 盐酸定容, 原子吸收光谱测定钙的吸收值后计算总钙浓度。

(2) 标准曲线法定量游离钙含量 吸取 5.00mL 牛乳于 100mL 具塞比色管, 加入 0.18mol/L 三氯乙酸至刻度, 混合后放置分层, 吸取上清液 5.00mL 于 50mL 容量瓶中, 用 0.24mol/L 盐酸定容, 并配制含钙 0.0000mmol/L、0.0499mmol/L、0.0998mmol/L、0.1497mmol/L、0.1996、0.2495mmol/L 的标准系列, 样品的原子吸收值与标准系列比较定量。

参考文献

- [1] 韦进宝, 钱沙华. 环境分析化学. 北京: 化学工业出版社, 2002. 52
- [2] 黄业茹, 杨福全. 色谱技术在有机金属化合物形态分析中的应用进展. 环境科学研究, 1999, 12 (2): 60~64
- [3] 贾丽, 陈曦, 王小如等. 毛细管电泳在形态分析中的应用. 色谱, 1998, 16 (5): 402405
- [4] 尹学博, 何锡文, 李妍等. 毛细管电泳用于形态分析. 分析化学, 2003, 31 (3): 364370
- [5] 胡广林, 王小如, 杨芑原等. 气相色谱-原子光谱测定痕量金属有机化合物形态的样品前处理. 分析科学学报. 1998, 14 (2): 170175
- [6] 陈乐恬, 张晓山, 林玉环等. 大气环境中汞的形态及其分析方法. 环境化学, 1999, 18 (6): 584~588
- [7] 江桂斌. 汞、铅、硒形态分析方法研究的最新进展. 中国科学院研究生院学报, 1992, (4): 429~439
- [8] 徐向荣, 李华斌, 彭安. 汞的形态分析进展. 环境导报, 1997, (5): 7~10
- [9] 袁倬斌, 朱敏, 韩树波. 汞的形态分析研究进展. 岩矿测试, 1999, 18 (2): 150~156
- [10] 邓小红. 环境中汞的形态分析. 渝西学院学报 (自然科学版), 2003, 2 (3): 42~45
- [11] 刘迎晖, 郑楚光, 程俊峰等. 燃煤烟气中汞的形态及其分析方法. 燃料化学学报, 2000, 28 (5): 463~467
- [12] 方凤满, 王起超. 土壤汞污染研究进展. 土壤与环境, 2000, 9 (4): 326~329
- [13] 梁立娜, 江桂斌. 高效液相色谱及其联用技术在汞形态分析中的应用. 分析科学学报, 2002, 18 (4): 338~343
- [14] 何滨, 江桂斌. 汞形态分析中的前处理技术. 分析测试学报, 2002, 21 (1): 89~94
- [15] 殷学锋, 刘梅. 在线固相萃取预富集、液相色谱分离、冷原子吸收检测联用测定不同形态汞. 分析化学, 1996, 24 (11): 1248~1252
- [16] 梁淑轩, 庞秀言, 孙汉文等. 超短柱气相色谱与原子吸收联用技术的优化及其在甲基汞形态分析中的应用. 中国卫生检验杂志, 2002, 12 (3):

262~263

- [17] 庞秀言, 梁淑轩. 气相色谱-原子吸收联用技术测定人体体液中烷基汞. 色谱, 1997, 15 (2): 130~132
- [18] 冯新斌, 洪冰, 洪业汤. 两次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定雨水中不同形态汞. 环境化学, 1998, 17 (4): 388~392
- [19] 戴树桂, 陈甫华, 王世柏等. 树脂富集-冷原子吸收法测定天然水中痕量无机汞和有机汞. 环境化学, 1985, 4 (6): 49~55
- [20] 袁兰, 钟崇林. 大气汞形态测定中吸附剂的选择及性能. 环境化学, 1993, 12 (3): 231~236
- [21] 李顺兴, 黄淦泉, 钱沙华. 改性绿茶对汞的吸附研究——汞的形态分析. 环境化学, 1997, 16 (4): 274~378
- [22] 王梅林, 黄淦泉, 钱沙华等. 交联壳聚糖在汞形态分析中的应用. 分析化学, 1998, 26 (1): 12~16
- [23] 张淑琴, 汪玉庭, 宇美丽等. 交联壳聚糖在化学形态分析中的应用. 河北师范大学学报 (自然科学版), 2003, 27 (3): 281~285
- [24] 刘现明, 谢立国. 苯萃取-气相色谱法测定沉积物中的甲基汞. 海洋环境科学, 1996, 15 (2): 32~37
- [25] 江霜英, 刘锦春, 刘良斌等. 痕量有机汞形态的反相高效液相色谱研究. 高等学校化学学报, 1992, 13 (6): 759~761
- [26] 梁立娜, 江桂斌, 胡敬田. 反相液相色谱法测定化工废水中的无机汞和有机汞. 分析试验室, 2001, 20 (5): 1~3
- [27] 殷学锋, 徐青, 徐秀珠. 萃取-液相色谱分离测定不同形态汞. 分析化学, 1995, 23 (10): 1168~1171
- [28] 胡广林, 王小如. 4种形态汞正丁基衍生物的气相色谱-质谱分离与鉴定. 分析测试学报, 2000, 19 (4): 16~19
- [29] 阎海鱼, 冯新斌, 商立海等. 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究. 分析测试学报, 2003, 22 (5): 10~13
- [30] 刘晶, 陆晓华, 郭欣. 煤中痕量砷和汞的形态分析. 华中理工大学学报, 2000, 28 (7): 71~73
- [31] 李绥荣, 林守麟. 铬的化学形态分析进展. 理化检验-化学分册, 1998, 34 (2): 88~90
- [32] 刘二保, 梁建功, 韩素琴等. 铬的形态分析研究与进展. 理化检验-化学分册, 2003, 39 (6): 368~371

- [33] 李艳廷, 李方. 环境中无机铬形态分析研究进展. 化学研究与应用, 2000, 12 (5): 476~481
- [34] 范华均, 曲波. 茶汤及河水中铬的形态分析. 分析科学学报, 1995, 11 (1): 3741
- [35] 尹家元, 杨光宇, 徐其亨. 二安替比林邻溴苯基甲烷光度法测定环境水样中的 Cr(III) 及 Cr(VI) . 分析试验室, 1997, 16 (6): 15~17
- [36] 魏庆珣, 王胜天, 王利安. 流动注射-分光光度分析鉴别铬的化学形态的研究. 高等学校化学学报, 1990, 11 (2): 140~143
- [37] 李顺兴, 黄淦泉, 钱沙华. 固氮蓝藻分离富集-石墨炉原子吸收光谱法测定痕量 $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}$. 分析科学学报, 1995, 11 (1): 42~46
- [38] 蒋晓青, 蔡乾涛, 施文赵. 痕量铬的吸附溶出伏安法测定及其形态分析. 上海环境科学, 1992, 11 (3): 26~28, 21
- [39] 黄淦泉, 钱沙华, 钟山. 离子浮选石墨炉原子吸收光谱法测定水中痕量 $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}$. 分析科学学报, 1995, 11 (4): 32~35
- [40] 蒋育澄, 张志琪, 庞奖励. 流动注射在线分离富集-火焰原子吸收光谱法用于 Cr(III) 和 Cr(VI) 的形态分析. 陕西师范大学学报 (自然科学版), 2000, 28 (2): 69~72
- [41] 康维钧, 孙汉文, 哈婧等. 流动注射在线富集-火焰原子吸收光谱法测定环境水样中 Cr(III) 和 Cr(VI) . 冶金分析, 2002, 22 (4): 19~21, 18
- [42] 康维钧, 梁淑轩, 哈婧等. 流动注射在线分离富集-火焰原子吸收光谱法测定环境水样中 Cr(III) 和 Cr(VI) 的形态. 光谱学与光谱分析, 2003, 23 (3): 572~575
- [43] 申金山, 李献锐. 罗丹明 B-I_3^- 离子缔合物共振散射测定环境水样中的铬 VI 和铬 III . 分析化学, 2001, 29 (8): 944~946
- [44] 梁沛, 李春香, 秦永超等. 纳米二氧化钛分离富集和 ICP-AES 测定水样中 $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}$. 分析科学学报, 2000, 16 (4): 300~303
- [45] 池泉, 史建波, 梅俊. 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中可交换态 Cr(III) 和 Cr(VI) . 分析试验室, 2002, 21 (2): 63~66
- [46] 梁桦, 何华焜. 水中铬形态的石墨炉原子吸收分析——双颗粒树脂法. 分析化学, 1990, 18 (12): 1142~1144
- [47] 李方, 李艳廷. 用卡尔曼滤波-分光光度法测定无机铬的形态. 分析化学, 2000, 28 (8): 989~992
- [48] 孙汉文, 康维钧, 哈婧. 在线还原富集-导数火焰原子吸收光谱法测定

- 环境水样中铬Ⅲ和铬Ⅵ的形态, 分析化学, 2003, 31 (8): 932936
- [49] 张香荣, 谭秉和. 用通用 X 射线荧光光谱仪进行铬的的形态分析. 光谱学与光谱分析, 1998, 18 (1): 101105
- [50] 陈德勋, 李玉珍. 环境水样中铬形态分析方法研究. 岩矿测试, 1999, 18 (3): 171175
- [51] 李雨仙, 曾雨, 李国刚. 天然水中铅的形态分析方法研究. 环境科学学报, 1997, 17 (1): 116~120
- [52] 白文敏, 张齐. 气相色谱/石墨炉 (Ⅲ型) 原子吸收光谱联用及汽油中铅化学形态分析的研究. 中国环境监测, 1996, 12 (2): 3~4
- [53] 白文敏, 汪宜. 气相色谱/石英炉 (Ⅲ型) 原子吸收光谱联用及烷基铅化学形态分析的研究. 光谱学与光谱分析, 1994, 14 (1): 99~103
- [54] 李顺兴, 黄淦泉, 钱沙华. 钨丝电沉积石墨炉原子吸收光谱法测定食品中不稳定态铅. 分析科学学报, 1994, 10 (3): 48~51
- [55] 高连存, 冯素萍, 何桂华等. 不同粒径降尘中痕量金属元素 Cu、Pb、Zn、Cr 的形态分析. 环境科学研究, 1995, 8 (4): 35~39
- [56] 钟文英, 张祖训. 土壤中铅的含量及化学形态的研究. 分析化学 1992, 20 (8): 907~909
- [57] 迟杰, 黄国兰. 环境中有机锡化合物形态分析方法进展. 环境科学进展, 1999, 7 (2): 31~39
- [58] 郭磊, 江桂斌. 高效液相色谱及其联用技术在有机锡形态测定中的应用. 环境科学进展, 1999, 7 (6): 45~57
- [59] 周群芳, 江桂斌. 气相色谱法在有机锡化合物形态分离与测定中的应用. 分析科学学报, 2002, 18 (3): 240~246
- [60] 梁立娜, 胡敬田, 江桂斌. 微波辅助萃取技术在有机锡砷汞化合物形态分析中的应用. 岩矿测试, 2003, 22 (2): 137~143, 150
- [61] 刘杰民, 江桂斌, 姚子伟等. 低温吹扫捕集-气相色谱-火焰光度法测定南极水样中的甲基锡形态. 分析实验室, 2001, 20 (4): 76~78
- [62] 黄国兰, 黄玉明. 水相中丁基锡化合物同时衍生/萃取气相色谱/火焰光度检测方法研究. 分析化学, 1994, 22 (1): 1197~1202
- [63] 江桂斌. 气相色谱-表面发射火焰光度检测法测定有机锡和有机锗化合物. 环境化学, 1997, 16 (2): 103~108
- [64] 徐福正, 江桂斌, 韩恒斌. 气相色谱与原子吸收联用及其在有机锡化合物形态分析中的应用. 分析化学, 1995, 23 (11): 1308~1312

- [65] 李静, 祝惠英, 陆贤昆. 海水中甲基、丁基锡的形态分析. 分析科学学报, 1994, 4 (2): 31~35
- [66] 陈甫华, 张相如, 杨克莲等. 氢化发生/低温捕集/气相色谱/原子吸收法测定天然水中的烷基锡化合物. 中国环境科学, 1995, 15 (1): 29~33
- [67] 许菱, 许孙曲译. 环境沉积物样品中有机锡的形态. 国外锡工业, 1999, 27 (2): 25~35
- [68] 许孙曲, 许菱译. 微波酸浸后用火焰光度检测毛细管气相色谱法分析沉积物中有机锡化合物形态. 国外锡工业, 1997, 25 (3): 46~51, 27
- [69] 廖琳, 胡晓荣, 李晖. 海豚肝脏中元素含量的测定及铜和镉形态的初步分析. 光谱实验室, 2002, 19 (5): 691693
- [70] 李顺兴, 朱国辉, 郑凤英等. 火焰原子吸收光谱法分析水仙中微量元素的形态. 光谱实验室, 2001, 18 (5): 692696
- [71] 林焰, 张炯涛, 和督虎等. 石墨杯炉原子吸收光谱法测定土壤样品中的银与镉. 甘肃工业大学学报, 2001, 27 (2): 109112
- [72] 张丽萍, 刘京. 土壤样品中铅和镉的微波消解法研究. 云南环境科学, 2001, 20 (1): 6162
- [73] 吴敦敖, 卢国富. 淤泥和土壤中 Cd、Cu、Zn 的结合形态研究. 环境污染与防治, 1991, 13 (4): 913
- [74] 傅春艳, 董文, 路永正. 土壤、底泥中镉的形态分析及其对水体的影响. 水资源保护, 1996, (4): 2528
- [75] 夏之宁, 波·思文斯马克. 毛细管电泳用于镉易变形态分析. 化学研究与应用, 1998, 10 (1): 6366
- [76] 洪煜琛, 王秋泉, 严华等. 高效液相色谱-原子荧光光谱联用中的连续数字信号采集和处理. 光谱学与光谱分析, 2003, 23 (2): 354357
- [77] 高淑云, 李莲姬, 孟繁林等. 中草药返魂草中铁、锰、锌、铜元素的形态分析. 延边医学院学报, 1994, 17 (2): 138140
- [78] 李宗诚. 返魂草中铁、锰、锌、铜元素的形态分析. 吉林中医药, 2002, 22 (4): 4950
- [79] 黄莺, 彭新君, 易萍. 锁阳粉末水提液中微量元素铁铜锌锰形态分析. 湖南中医学院学报, 1999, 19 (2): 45, 71
- [80] 李爱红, 孙建民, 孙汉文等. 党参中铜、锰、铁、锌的形态分析. 河北大学学报 (自然科学版), 2003, 23 (2): 147150
- [81] 叶毓琼, 邓跃全. 离子交换-AES 法分析茶水中可溶性铁、铜、锰、锌

- 的无机和有机形态. 四川大学学报(自然科学版), 1995, 32 (3): 329333
- [82] 叶毓琼, 黄荣. 绞股蓝水煎液中微量元素铁、铜、锰、锌形态分析的研究. 光谱学与光谱分析, 1994, 14 (2): 7378
- [83] 吴巧凤, 严云良, 楼小红. 半支莲中铜、锰、锌的初级形态分析. 广东微量元素科学, 1996, 3 (1): 6164
- [84] 于丽青, 孙建民, 孙汉文. 超滤分离分析中草药茯苓中锰镁钾的初级形态. 微量元素与健康研究, 2003, 20 (5): 2526
- [85] 杨宏伟, 王明仕, 徐爱菊等. 黄河(清水河段)沉积物中锰、钴、镍的化学形态研究. 环境科学研究, 2001, 14 (5): 2022
- [86] 吴旺喜, 金泽祥, 刘汉东等. 土壤中锰的形态分析方法研究. 理化检验-化学分册, 2003, 39 (2): 99101
- [87] 毕春娟, 陈振楼, 许世远. 上海白龙港排污口附近潮滩沉积物中重金属总量及其化学形态分析. 海洋环境科学, 2002, 21 (4): 15
- [88] 王洪艳, 姜洁, 盛野. 人工神经网络在化探样品形态分析中应用研究. 计算机与应用化学, 2000, 17 (2): 107108
- [89] 王先龙, 邹公伟, 毕树平.²⁷Al核磁共振波谱法测定环境生物样品中铝研究进展. 无机化学学报, 2000, 16 (4): 548~560
- [90] 冯利, 汤鸿霄. Al₁₃形态的研究进展. 环境科学进展, 1997, 5 (6): 44~51
- [91] 杨小弟, 章福平, 王先龙等. 环境与生物体系中铝形态分析技术的新进展. 分析化学, 2003, 31 (9): 1131~1138
- [92] 雷建平, 陈瑜, 干宁. 环境与生物样品中铝测定的吸光度和荧光光度分析方法进展. 无机化学学报, 2000, 16 (1): 13~20
- [93] 刘文新, 栾兆坤, 汤鸿霄. 铝的生物可给性及其生态效应研究进展. 应用生态学报, 1999, 10 (2): 251~254
- [94] 沈宏, 严小龙. 铝对植物的毒害和植物抗铝毒机理及其影响因素. 土壤通报, 2001, 32 (6): 281~285
- [95] 康玉芬, 练鸿振, 艾尔肯·牙森等. 色谱法分析环境中铝形态的进展. 色谱, 2003, 21 (1): 38~43
- [96] 刘文新, 栾兆坤, 汤鸿霄. 水体中铝(Ⅲ)的化学形态及其生态效应的研究进展. 生态学报, 1996, 16 (2): 212~220
- [97] 陈刚, 陈瑜, 毕树平. 色谱在环境/生物样品中铝形态分析中的应用进

- 展. 无机化学学报, 1998, 14 (2): 127~132
- [98] 章福平, 毕树平, 俞炯等. 电分析方法测定环境和生物样品中铝含量及其形态分布研究进展. 分析化学, 2000, 28 (8): 1029~1036
- [99] 李玉珍, 陈德勋. 环境样品中铝的形态分析. 岩矿测试, 1999, 18 (4): 241~246
- [100] 马莎, 尹家元, 曹槐等. 滇池水中铝的形态分布初探. 岩矿测试, 2002, 21 (2): 120~124
- [101] 雷建平, 干宁, 李伟等. 铬蓝黑 R-示波计时电位法快速测定天然水不同形态铝. 中国稀土学报, 2002, 20 (增刊): 227~232
- [102] 谭涌霞, 毕树平, 干宁等. 铬蓝黑 R-示波计时电位法快速测定天然水中不同形态的铝浓度. 分析科学学报, 2001, 17 (3): 177~181
- [103] 干宁, 王先龙, 谭涌霞等. 邻苯二酚紫-示波计时电位法测定天然水中不同形态铝. 分析化学, 2001, 29 (10): 1181~1184
- [104] 干宁, 毕树平, 魏宗波. 氯磺酚 S-示波计时电位法测定天然水中 5 种形态铝. 应用化学, 2001, 18 (9): 736~740
- [105] 干宁, 雷建平, 李伟. 钙镁试剂-示波计时电位法快速测定天然水中不同形态铝. 环境化学, 2002, 21 (4): 397~403
- [106] 干宁, 毕树平, 雷建平. 铍试剂 III/钙色素双偶氮染料-示波计时电位法快速测定天然水中不同形态铝. 分析化学, 2003, 31 (4): 420~424
- [107] 干宁, 雷建平, 毕树平. 染料-示波计时电位法测定天然水中的不同形态铝. 应用化学, 2003, 20 (2): 103~107
- [108] 干宁, 毕树平, 徐仁扣等. 酸性铬深蓝-示波吸附计时电位法快速测定土壤溶液中不同形态铝. 环境科学学报, 2003, 23 (4): 494~498
- [109] 干宁, 谭涌霞, 王先龙等. 酸性媒染紫-示波计时电位法测定天然水不同形态铝. 无机化学学报, 2001, 17 (5): 718~722
- [110] 干宁, 毕树平, 魏宗波等. 酸性媒染紫-示波计时电位法测定天然水和饮用水中铝. 分析化学, 2001, 29 (2): 212~215
- [111] 干宁, 毕树平, 邹公伟等. 离子交换/8-羟基喹啉荧光法分别测定天然水中的无机和有机单核铝. 分析化学, 2000, 28 (11): 1375~1379
- [112] 干宁, 毕树平, 邹公伟等. 氯仿萃取 8-羟基喹啉荧光法测定天然水中的总单核铝和酸溶态铝. 分析化学, 2000, 28 (4): 461~465
- [113] 陈捷, 吴一微, 胡斌. 用离子交换/ICP-AES 联用技术研究溶液中配合

- 铝的形态及分布. 高等学校化学学报, 2003, 24 (6): 1000~1004
- [114] 袁东星, Shuttler I L. 流动注射小柱预富集-石墨炉原子吸收联用分析茶汤和水样中不同形态的铝. 厦门大学学报 (自然科学版), 1998, 37 (1): 80~87
- [115] 王东升, 汤鸿霄, 栾兆坤. 颗粒物悬浮体系中聚合铝凝聚絮凝形态表征 (I): Al-Ferron 法的应用研究. 环境科学, 1999, 20 (5): 1~5
- [116] 刘文新, 栾兆坤, 李莉莉等. 天然水体及生活饮用水中铝的含量及形态分布. 环境科学学报, 1997, 17 (2): 167~173
- [117] 黄衍初, 曲长菱. 土壤中铝的溶出及形态研究. 环境化学, 1996, 17 (1): 57~59
- [118] 池泉, 史建波, 金泽祥. 锑的形态分析进展. 仪器仪表与分析监测, 2002, (2): 1~4
- [119] 姜建生, 黄淦泉, 钱沙华. 交联壳聚糖在锑形态分析中的应用. 分析测试学报, 1998, 17 (4): 1~4
- [120] 梅俊, 吴少尉, 金泽祥. 流动注射离子交换分离 HG-AFS 测定土壤中水溶态锑 (Ⅲ) 和锑 (Ⅴ). 仪器仪表与分析监测, 2002, (4): 27~29
- [121] 梅俊, 吴少尉, 汤志勇等. 氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤中络合态锑. 岩矿测试, 2002, 21 (4): 275~278
- [122] 邱德仁, 姚娟, 邱维和等. 光度法测定有机锗制品中的有机锗和无机锗. 化学世界, 1994, (6): 310~312
- [123] 肖蓬, 俞长兴, 苏志红等. 分光光度法测定 Ge-132 中锗含量. 药物分析杂志, 1998, 18 (增刊): 292~294
- [124] 陆克勤. 有机锗 (Ge-132) 中微量无机锗 Ge (Ⅳ) 的测定——苯芴酮分光光度法. 广东微量元素科学, 1998, 5 (3): 38~40
- [125] 邱培琳. 光度法测定大蒜中的有机锗和无机锗. 食品科学, 1998, 19 (10): 47~50
- [126] 侯冬岩, 回瑞华, 关崇新. 沙棘中有机锗的测定. 分析科学学报, 2003, 19 (5): 484~485
- [127] 胡婉芳, 姚卿德. 有机萃取分离分光光度法测定 Ge-132 产品中无机锗的含量. 有色金属矿产与勘查, 1995, 4 (2): 119~121
- [128] 董银根, 沈惠君. 苯基荧光酮法定量测定倍半氧化羧乙基锗 (Ge-132) 中的氧化锗. 光谱学与光谱分析, 1999, 19 (4): 585~586

- [129] 姜凤超, 曾铭箴. 分光光度法测定羧乙基锗倍半氧化物中的无机锗含量. 分析化学, 1994, 22 (4): 421
- [130] 陈青川, 杨惠芬. 食品中无机锗与锗-132 的分别测定. 光谱学与光谱分析, 1998, 18 (1): 77~80
- [131] 张力, 方惠群, 陈洪渊等. 有机锗 (锗-132) 的示差脉冲极谱研究. 分析化学, 1995, 23 (4): 369~373
- [132] 邱德仁, 邱维和, 史佩芬. 有机锗制品中无机锗的分离与电感耦合等离子体光谱法的测定. 复旦学报 (自然科学版), 1994, 33 (6): 681~684
- [133] 潘希和, 洪燕, 李国强等. 总锗、有机锗 (Ge-132) 和无机锗 (GeO_2) 的分析. 中国卫生检验杂志, 1995, 5 (4): 209~211
- [134] 何美玉, 关烨第, 贺晓然等. 具有生物活性有机锗化合物的质谱特征. 北京大学学报 (自然科学版), 1996, 32 (4): 436~440
- [135] 吴毅为, 刘国湘, 胡文祥等. 锗丙酰及锗甲基丙酰- α -氨基酸酯系列倍半氧化物的快原子轰击质谱规律研究. 质谱学报, 1997, 17 (3): 24~27
- [136] 陈青川, 牟世芬, 侯小平等. 有机锗化合物的离子色谱法分析研究. 色谱, 1997, 15 (3): 240~242
- [137] 江桂斌. 甲基锗化合物的形态分析. 抚顺石油学院学报, 1996, 16 (3): 52~56
- [138] 范华均, 张薇, 林业星等. 河水中痕量铜的形态分析研究. 分析科学学报, 2002, 18 (6): 496~498
- [139] 刘清, 马梅, 王子健等. 两步酸化 DPASV 对乐安江沉积物水提液中铜的毒性形态分析. 分析科学学报, 1996, 12 (1): 43~45
- [140] 范华均, 谢继云. 铜与间氯偶氮安替比林显色反应研究及铜的形态分析. 岩矿测试, 1997, 16 (1): 40~44
- [141] 吕海燕, 王正方, 傅和芳等. 浙江西沪港重金属铜的配位容量和形态分析. 海洋学报, 2003, 25 (3): 47~52
- [142] 夏之宁, Svensmark B., 刘勇等. 用溶出伏安法测定蛋白胨细胞生长液中易变形态铜. 分析测试学报, 2000, 19 (3): 1~4
- [143] 刘二保, 卫洪清, 程介克. 铁形态分析进展. 分析科学学报, 2002, 18 (4): 344~348
- [144] 范华均, 李大维. 茶汤及河水中铁的形态分析. 分析试验室, 1995,

- 14 (6): 34~37
- [145] 董文宾, 强西怀, 廖素文. 河水中铁的形态分析. 西北轻工业学院学报, 1996, 14 (1): 83~87
- [146] 田莉玉, 刘淑芹, 高敏. 火焰原子吸收光谱法测定天然水中微量铁的形态. 理化检验-化学分册, 2003, 39 (5): 291~292
- [147] 彭珊珊, 黄国清. 食用花卉中 Fe 含量及其形态分析. 光谱学与光谱分析, 2003, 23 (1): 75~77
- [148] 王小芹, 赵瑜, 邓勃. 离子色谱-原子吸收联用测定水体中的 Fe (Ⅲ) 和 Fe (Ⅱ). 环境科学, 1995, 16 (1): 6264
- [149] 高宝玉, 王炳建, 岳钦艳. 聚合硅酸铝铁絮凝剂中铁的形态分布与转化. 环境科学研究, 2002, 15 (1): 13~15, 37
- [150] 刁桂仪, 文启忠. 黄土中铁的形态分布及其组合特征研究. 海洋地质与第四纪地质, 1999, 19 (3): 75~82
- [151] 徐晓燕, 杨肖娥, 杨玉爱. 锌在植物中的形态及生理作用机理研究进展. 广东微量元素科学, 1999, 6 (11): 1~6
- [152] 孙桂芳, 杨光穗. 土壤-植物系统中锌的研究进展. 华南热带农业大学学报, 2002, 8 (2): 22~30
- [153] 郭文彬. 茶汤中锌的形态分析. 中国茶叶, 1992, (3): 26~27
- [154] 吴旺喜, 刘汉东, 金其镛等. 土壤中不同形态锌的浸取条件研究. 江汉大学学报, 2001, 18 (6): 4~8
- [155] 邱海鸥, 杨小秋, 周延彪等. 土壤中钼的形态分析方法研究. 安全与环境工程, 2002, 9 (4): 67, 12
- [156] 刘舫荧, 邵光均, 周天泽. 钴铜锰镍的 HPLC 的研究及其在中草药微量元素形态分析中的应用. 分析试验室, 1995, 14 (6): 1~5
- [157] 时彦, 王书俊. 石墨炉原子吸收光谱法分析酒中的钴. 北京化工大学学报, 2000, 27 (3): 77~80
- [158] 楼程富. 植物体内镍的存在形态及其与耐性的关系. 农业环境保护, 1996, 15 (1): 5~8
- [159] 汤秀梅, 李崇宗, 尹家元等. 蔬菜中钙铝元素存在形态分析. 微量元素与健康研究, 2001, 18 (4): 49~50
- [160] 郭文彬, 赖晓虹, 欧阳燕玲. 牛乳中钙镁的形态分析. 营养学报, 1995, 17 (1): 63~65

内 容 提 要

本书从分析原理、仪器结构、分析技术等几个方面对几种常用的金属离子分析技术,包括原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、荧光光度法、化学发光分析法、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)以及电化学分析法进行了系统的阐述。内容包括取样、试样分离、富集、样品制备、分析条件选择、干扰的产生、干扰的降低或者消除、质量控制、数据处理等金属离子分析的全过程各个方面。书中特别介绍了是近年来发展迅速的 ICP-MS 超痕量分析技术,适应金属离子分析由微量分析向痕量分析和超痕量分析发展的需要。

随着人们对金属元素污染效应认识的不断深入,对污染物质的研究正在从总量测定向形态分析方向发展,因而金属元素的形态分析在环境监测以及环境评价中越来越重要。针对这种需要,本书较系统地介绍了几种金属元素的形态分析方法及其在环境样品分析中的应用。

本书在介绍基本理论的基础上,注重实用性和可操作性,列举了大量的实例说明金属离子的分析方法以及金属元素的形态分析方法。本书可供大专院校师生,科研院所、企业、尤其是环境监测部门中从事环境分析化学研究以及实际工作的人员参考。