

$10^{-4}$  mol/L Ferron 1.0ml, 定容。荧光强度(延迟时间  $15\mu\text{s}$ , 测量时间  $50\mu\text{s}$ ) 与 Cd 浓度之间呈良好正相关 ( $\gamma=0.9993$ ), 线性方程为  $y=3.55x+0.7$ 。以 3 倍的 11 次空白样品荧光强度标准差除以线性方程斜率, 求得方法检出限为  $1.5\text{ng/ml}$ 。Richards 报道了用 8-羟基喹啉-5-磺酸作荧光增强剂, 进行镉浓度测定的荧光方法<sup>[5]</sup>, 但是 Zn、Al、Mg、Ca 等干扰严重, 无法实际应用。本方法与之比较, 灵敏度接近, 但抗干扰能力强, 可实际应用。

#### 2.4 共存离子的干扰及排除

实验发现,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  存在对 Cd 的荧光强度有极强淬灭作用。观察多种掩蔽剂的掩蔽效果, 发现  $\text{PO}_4^{3-}$  对  $\text{Fe}^{3+}$ , 柠檬酸钠对  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  有极好的掩蔽作用。添加  $0.05\text{mol/L Na}_3\text{PO}_4$  1.0ml,  $0.1\text{mol/L}$  柠檬酸

钠 2.0ml, 可排除 50 倍过量  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的干扰。此外, 1000 倍过量的  $\text{Ca}^{2+}$ , 对体系的荧光强度有贡献, 加入  $\text{PO}_4^{3-}$  或  $\text{F}^-$  可掩蔽 5000 倍过量  $\text{Ca}^{2+}$  的干扰。

#### 2.5 方法加标回收率验证

取 2.0ml 自来水, 加入  $5\mu\text{g}$  镉标准溶液, 直接用前述方法进行加标实验, 6 次加标回收率介于 92-101%, 平均为  $94.4 \pm 3.3\%$ 。

#### 参考文献

- 1 小川慎一郎, 分析化学, 1984, 12 (8): 651
- 2 Robbins JC. CIM (Can. Min. Metall) Bull. 1978, 71: 61
- 3 于水, 王功鹏, 高利群, 分析化学, 1993, 21 (3): 3331
- 4 于水, 刘智慧, 王功鹏, 分析化学, 1996, 24 (4): 433
- 5 Richards EWT. Anal. Chim. Acta. 1996, 34: 491

收稿日期: 1997-01-15

9-11  
+831.02

## 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

冯新斌 洪业汤 朱卫国

(中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵州贵阳 550002)

**摘要** 本文作者在已有仪器的基础上进行简单改装, 建立了两次金汞齐—冷原子吸收光谱法测定大气中的微量气态总汞的方法。研究表明, 这种方法最低检出限为  $0.05\text{ng}$ ;  $100\mu\text{l}$  饱和汞蒸气连续测定结果表明其相对标准偏差  $< 1.41\%$ 。在  $0\sim 2.0\text{ng}$  汞量范围内标准工作曲线线性关系良好。运用该法, 对贵州省万山汞矿、丹寨汞矿、清镇汞污染农田、省农科院和中国科学院地球化学研究所等地大气气态总汞进行了测定。这种分析方法还可以运用到其它环境样品微量汞的测定。

**关键词** 金汞齐, 冷原子吸收法, 汞, 大气

**Determination of Traces Total Gaseous Mercury in the Atmosphere Using Two-stage Gold Amalgamation Cold Vapor Adsorption Spectrometry Method.** Feng Xin-bin et al (Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Guiyang 550002); *Environmental Monitoring in China* 1997, 13 (3): 9-11

**Abstract** Based on the instruments we had, the authors set up a new procedure to determine trace total gaseous mercury in the atmosphere using two-stage gold amalgamation cold vapor adsorption spectrometry method. It has been showed that the detection

limit of this method is below  $0.05\text{ng Hg}$ ; the relative standard deviations for  $100\mu\text{l}$  saturated mercury vapor gas samples is less than  $1.41\%$ . Linearity of calibration curves in the range of  $0\sim 2.0\text{ng Hg}$  is very good. This method was used to determine total gaseous mercury in the atmosphere at Guishou Wanshan mercury mine, Danshai mercury mine, Qinzhen mercury polluted field, Institute of agricultural sciences and Institute of Geochemistry. This method also can be used to analyze trace mercury contents in other environmental samples.

**Key Words** gold amalgamation, cold vapor adsorption method, mercury, atmosphere.

汞在大气中的化学行为对其在全球的生物地球化学循环起着极其重要的控制作用<sup>[1]</sup>。对大气中汞的精确测量是认识汞在大气中演化规律的基础。目前, 金汞齐冷原子吸收法为国内测定大气气态总汞标准方法之一。其原理是: 在常温下单质汞能与金形成汞齐, 而在高温下, 汞齐分解, 汞又以原子汞蒸气形式与金发生分离。因此, 用金制成的各种捕汞管 (如

3

镀金石英砂捕汞管、金丝捕汞管和金粉捕汞管等<sup>(4-6)</sup>被广泛地运用在环境样品中汞的研究中。一些厂家生产的测汞仪就已配备了热解汞齐的装置,如北京地质仪器厂生产的GC-4型、GC-5型测汞仪。在实际研究中发现:各种金捕汞管都具有很高的捕汞效率,但在金捕汞管热解释汞过程中,不同的捕汞管会因其物理形状等的差异而造成释汞效率的差异,从而造成系统分析误差。为了克服这一问题,本文作者对仪器设备进行简单改造,利用两次金汞齐法,提高了分析方法的准确度。这种方法还可以用在其它环境样品中汞的分析中(如水样、土壤样、生物样等)。

## 1 实验部分

### 1.1 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(镍铬合金丝线圈和变压器);装有石英棉的石英玻璃管(内径4mm,外径6mm,长20cm)。



Au1: 用于除去空气中汞的捕汞管; Au2: 采样用的捕汞管; Au3: 专供分析用的捕汞管

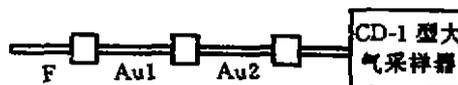
图2 两次金汞齐法分析气相汞的示意图

在本研究中,采用镍铬合金丝线圈局部加热方法进行热释汞(镍铬丝直径为0.5mm,线圈缠绕密度为10圈/厘米),通过变压器控制加热温度。这种加热方法,升温 and 降温速度都很快。

分析样品时,首先打开变压器1,同时通载气,其流量为1L/min,加热30秒,将释放出来的汞蒸气收集到专供分析用捕汞管中;然后关闭变压器1,打开变压器2,将释放出的汞蒸气抽入测汞仪中进行测定。待样品分析完后,用吹风机将分析用捕汞管温度降至室温,

### 1.2 采样方式

大气气态总汞的采样方法见图1,其中装有石英棉的石英玻璃管用于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完全被捕集到。采样气流量为1L/min,采样时间长短视大气汞含量高低而定。



F: 装有石英棉的石英玻璃管; Au1和Au2为金丝捕汞管

图1 大气气态总汞采样示意图

### 1.3 检测方法

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汞,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<sup>(5)</sup>。本研究选用800℃条件下热解30秒。分析流程见图2。

这样就可以进行下一个样品的分析。

### 1.4 标准曲线的绘制

用微量注射器分别抽取10、20、40、60、80、100μl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,根据室内温度查出饱和汞蒸气的浓度(如在25℃条件下,饱和汞蒸气汞的浓度为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。

## 2 结果与讨论

### 2.1 线性范围和方法最低检出限

按分析步骤对标准系列进行测定, 在本实验条件下, 汞蒸气中汞绝对量在 0~2.0ng 范围内标准工作曲线呈线性关系, 经回归分析, 相关系数  $\gamma = 0.9995$ 。方法最低检出限为 0.05ng, 若采样体积为  $1\text{m}^3$ , 则最低检出浓度为  $0.05\text{ng}/\text{m}^3$ 。而大气中气态总汞的背景值为  $1\sim 4\text{ng}/\text{m}^3$ 。

### 2.2 精密度试验和回收试验

取  $100\mu\text{l}$  饱和汞蒸气, 重复测定 10 次, 其相对标准偏差  $< 1.41\%$ 。在已知浓度的样品中加入一定量的饱和汞蒸气, 再进行测定。根据测定结果计算平均回收率为  $99.9\%$ 。

### 2.3 样品测定

利用该方法, 在贵州省万山汞矿、丹寨汞矿、清镇汞污染农田、省农科院和中国科学院地球化学研究所等地对大气中气态总汞进行了测定, 其结果见表 1。

表 1 大气气态总汞浓度测定结果

采样地点	采样数	平均浓度 ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	采样日期
万山汞矿	4	61.64	1993-09-17~19 白天
中国科学院地化所院内	3	38.3	1993-10-05 白天
丹寨汞矿复兴厂	4	71.43	1993-10-09 白天
丹寨汞矿复兴厂	4	16.08	1993-10-09 夜间
丹寨汞矿一车间	4	249.15	1993-10-13 白天
省农科院	2	18.13	1993-11-01 白天
清镇汞污染农田	2	82.28	1993-11-04 白天

### 参考文献

- Mason P R, Fitzgerald W F and Morel F M M, *Geochim. et Cosmochim. ACTA*, 1993, 58 (15): 1227
- 冯家力, 潘振球, 刘红望. *分析化学*, 1996, 24 (1): 74
- Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M, Andersson A, Bringmark L, Hovsenius G, Hakanson L, Iverfeldt A, Meili M and Timm B. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 55: 1
- Bloom N, Horvat M and Watras C J. *Water Air and Soil Pollution*, 1995, 80: 1257
- Fitzgerald W F and Gill G A. *Anal. Chem.* 1979, 51: 1714
- Brosset C. *Water Air and Soil Pollution*, 1987, 34: 146

收稿日期: 1996-07-22

## 11-13 静态离子交换原子吸收法测定环境水样中的铬(VI)和总铬

张勇 潘景浩

(山西大学化学系, 太原 030006)

**摘要** 本文提出了用苯乙烯强碱型阴离子交换树脂对环境水样中 Cr(VI) 交换吸附后, 与基体分离, 用  $\text{NaHSO}_3$  进行还原洗脱, 火焰原子吸收法测定洗脱液中 Cr(VI) 的方法, 同时研究了在强氧化剂过硫酸铵存在下, 用上法测定环境水样中总铬的条件。结果表明, 该法简单快速, 能达到一次分离阴、阳离子干扰和富集微量的铬, 灵敏度为  $0.036\mu\text{g}/\text{ml}$  1% 吸收, 相对标准偏差 2.8%, 回收率 98~103%。

**关键词** 铬, 静态离子交换, 火焰原子吸收法

**Determination of Chromium (VI) and Total Chromium in Environment Water by Static Ion-exchange-flame Atomic Absorption Spectrometry.** Zhang Yong et al (Department of Chemistry, Shanxi University, Taiyuan 030006); *Environmental Monitoring in China* 1997, 13 (3): 11-13

**Abstract** The exchange absorption of Cr(VI) in environment water was studied with styrene-strong basic anionexchange resin. After reducing and eluting in  $\text{NaHSO}_3$ ; Cr(VI) in the eluent was detected by flame atomic. Absorption spectrometry. At the

same time; the conditions of determining total chromium in environment water using  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  as oxidizer were studied.

The method is simple and rapid. The sensitivity of  $0.036\mu\text{g}/\text{ml}$  (1% absorption), relative standard deviation of 2.8% and recovery rate of 98-103% are obtained respectively.

**Key Words** chromium, ion-exchange resin, atomic absorption spectrometry

关于 Cr(III) 及 Cr(VI) 的测定已有不少报导<sup>[1-5]</sup>。本文研究了在酸性条件下, 用苯乙烯强碱型阴离子交换树脂将水样中 Cr(VI) 交换吸附后, 与基体分离, 用  $\text{NaHSO}_3$  还原洗脱火焰原子吸收法直接测定洗脱液中 Cr(VI) 的方法; 在强氧化剂过硫酸铵存在下, 用上法测定了水样中的总铬。方法简便快速, 能达到一次分离阴、阳离子的干扰和富集