

冷原子吸收光谱法测汞的几个问题

亢相印, 谢延英

(山东聊城市卫生防疫站, 聊城 252000)

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1001-4020(2003)02-0117-01

冷原子吸收光谱法测汞灵敏度高, 准确性好, 要掌握好这一方法, 必需注意以下各点。

1 标准液的配制

配制标准溶液的氯化汞应在 110℃ 烘干或在干燥器内放置 24h 后再称重。标准汞溶液通常配制 $0.1\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 左右使用。这样稀的溶液随着时间的变化其浓度将降低。浓度降低的原因有容器壁的吸附及汞蒸气的挥发。因此, 通常配制成高浓度溶液 ($100\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 以上) 保存, 使用时再稀释至合适的浓度, 并立即使用, 而且在配制时应避免急剧搅拌, 需要安静平稳地进行。

2 标准液的保存

用硝酸保存汞的标准溶液, 用硼硅玻璃瓶比用聚乙烯瓶好, 但也视酸与汞的浓度而定。如 $0.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 汞的蒸馏水溶液, 加硝酸 (2+98) 保存, 硼硅玻璃瓶可保存 60 天, $0.01\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 汞含 1% 硝酸, 聚乙烯瓶 1 天损失 20%, $1\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 汞的 1% 硝酸溶液, 聚乙烯瓶 1 天损失 60%, 硼硅玻璃瓶 10 天损失 70%, 用硝酸调 pH, $0.05\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 汞溶液, 聚乙烯瓶 5 天损失 20%^[1]。

3 测汞用器皿的注意事项

测汞用的器皿应注意不受汞的污染。玻璃瓶经汞污染后, 即使用纯水、硝酸或热硝酸清洗也不能将汞完全除去, 从而影响以后的测定, 但在 500℃ 加热 5h 或用氢氟酸 (1+9) 清洗可除去汞。ISO 推荐: 玻璃器皿用前均应以酸性重铬酸钾溶液仔细冲洗, 再用纯水洗净。不用时应将玻璃器皿 (以及汞发生瓶) 充满纯水。新的玻璃器皿, 先用硝酸洗涤, 其次用高锰酸钾硫酸溶液 (硫酸 + $50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 高锰酸钾溶液 = 4+1) 洗涤, 最后用盐酸羟胺洗涤以除去氧化锰, 再用纯水洗净。汞蒸气发生瓶每次用完后, 用前述酸性重铬酸钾溶液处理, 以氧化可能残留的低锡离子^[2]。

4 空白值的控制

冷原子吸收光谱法测汞时, 有时空白值意想不到的高。这种空白值一般来自所用的试剂, 也有来自实验室的空气。开封过的试剂很可能因室内空气的污染, 导致空白值变高, 故开封后经过长时间放置的试剂不能再用。优级纯 HNO_3 和 H_2SO_4 一般空白值都很低, 而事先经过空白试验的同一批号的分析纯硝酸、硫酸有时也能使用。测汞用的试剂, 常因含有微量汞, 使空白值增高, 故应进行纯化处理。如酸性氯化亚锡, 只需曝气 (通纯氮) 即可将汞除去; 浓硫酸盐酸羟胺用 200 目活性炭吸附。加入活性炭后随时摇动, 放置 24h, 玻棉过滤; $50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 高锰酸钾溶液可加数粒草酸钠晶体, 煮沸 1h (煮沸过程中需补充水), 玻棉过滤, 除去汞。

5 影响测定结果的因素

(1) 温度对峰高的影响 当测定溶液的温度由 15℃ 升至 40℃ 时, 测定峰高将增加一倍。温度每升高 5℃, 结果增高 8%^[1]。所以标准与样品必须控制在较接近的温度下测定。

(2) 酸度对测定的影响 当溶液的酸度由 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (硫酸溶液), 测定结果约增高 1/3, 酸度在 $1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上, 则影响较小。所以, 标准与样品的酸度应接近。

(3) 载气流量 汞蒸气发生瓶体积大小以及曝气管尖端孔径均可影响测定结果, 可选择仪器、试剂等最佳测定条件。样品与标准在相同条件下测定。

(4) 干燥剂 无论是高氯酸镁或氯化钙等作干燥剂, 水分饱和时, 即对测定有影响, 应及时更换新干燥剂。用脱脂棉或冷水浴也可使气体干燥。高氯酸镁每次使用后应在 130℃ 烘干。

(5) 当一系列标准加入反应管中, 应注意到连续测定的信号减低。这是因为反应管由软玻璃制成, 因吸附而损失。为此, 每次测定后用热的高锰酸钾硫酸溶液洗涤反应管, 可以克服。

(6) 向反应瓶中加入氯化亚锡后, 应放置 30~60s, 并稍振摇, 使气液两相中汞达到平衡。

还原汞用的氯化亚锡溶液在酸浓度降低时会出

收稿日期: 2001-04-02

氟离子选择电极法在测试中应注意的事项

李菊梅

(中国农业科学院 土壤肥料研究所, 北京 100081)

李建国

(农业部食品质量监督检验测试中心)

中图分类号: O657.1

文献标识码: B

文章编号: 1001-4020(2003)02-0118-02

氟是人体必需的微量元素,成年人平均每人每天氟安全和适宜的摄入量为 $3.0\sim 4.5\text{mg}^{[1]}$,过多过少都可能引起疾病。氟元素广泛地存在于地表、水体及大气中,为食品检验、饮料生产、环境监测、土壤、水质及医药卫生等各个领域的常测项目。其常用的测定方法有茜素酮比色法和氟离子选择电极法。前者是一般化验室常用方法,使用试剂较多,但结果准确;氟离子选择电极法具有电极结构简单牢固、元件灵巧、灵敏度高、响应速度快、便于携带、操作简单,能克服色泽干扰,以及精度高等优点而被广泛地应用。目前,氟离子选择电极法有着逐步取代比色法的趋势。

但是,在氟离子选择电极法的测试过程中,除了严格按照标准规定的方法进行操作外,还需对参比电极和氟离子选择电极的特性及其使用要求有着全面的了解,否则,往往会出现准确度、精密度(包括再现性和重现性)达不到要求而不知原因所在等问题。笔者在多年的测试工作和人员培训中,体会到有必要对参比电极和氟离子选择电极,特别是氟离子选择电极的特性及其使用要求进行归纳和总结。

1 电极的响应极限

每只电极都有一定的响应极限。氟离子选择电极在初次使用时,应首先测试其响应极限,由此可准确估计样品的检出限。一般氟离子选择电极的响应极限为 $0.05\text{mg}\cdot\text{L}^{-1[2]}$ 。若待测液中,氟离子活度小于电极的响应极限,因测试电位值与氟离子活度的对数不呈线性关系,用线性方程(法)计算氟离子浓度或含量显然不合适。根据氟离子电极的响应极限值,可大致确定称取样品的最小取样量。

收稿日期: 2001-01-08

现加水分解,随着沉淀的产生而附着在器壁上,在配制氯化亚锡时,应先加浓盐酸使固体溶解,然后再加水稀释。若出现白色氢氧化锡时,可在溶液中加入数颗锡粒,然后加热煮沸呈透明。

测定时,含汞尾气应该用活性炭吸收,以减轻对

对于氟离子含量低于电极响应极限的样液,可以在样液和标准曲线各个溶液中加入含一定氟离子浓度的柠檬酸钠溶液,克服因非线性造成的误差,提高分析测试的精密度和准确度。

2 氟离子选择电极性能的判断

氟离子选择电极性能又称氟离子选择电极的斜率。氟离子选择电极性能的好坏,直接影响电极的响应极限、线性范围的大小和分析测试的准确度及精密度。氟离子选择电极性能的判别方法为:由Nernst方程可知,在 $20\sim 25^\circ\text{C}$ 范围内,氟离子浓度每改变10倍,氟离子选择电极的电位变化值应在 $58\pm 2\text{mV}^{[3]}$ 之间。若在此条件下测试,氟离子选择电极电位变化在此范围内,说明该电极性能良好。

3 饱和甘汞电极对电位值的影响

氟离子选择电极法中,电极电位示值是相对参比电极(即饱和甘汞电极)读取的。饱和甘汞电极的工作状态,直接影响电位计的示值。应注意三个方面的问题:一是电极液中的氯化钾溶液应处于饱和状态,否则,甘汞电极的电位值升高,电位计的示值增大;二是饱和氯化钾电极液的液面不能低于要求的液面高度而使用,不用时将两个橡皮套套上,使用一周后,应将氯化钾饱和溶液清洗掉,并换新的氯化钾饱和溶液;三是饱和甘汞电极的温度滞后现象,克服温度滞后现象的方法为保持待测液的温度一致,或电极放入溶液后等待 $3\sim 5\text{min}$,待电位计读数稳定后再进行读数。甘汞电极不正常,往往会出现电位计的示值不稳定、线性变差、精密度下降和最大空白值升高等问题。

4 空白电位值对测定的影响

氟离子选择电极的空白电位值是体现电极质量环境的污染。

参考文献:

- [1] 张宏陶主编.生活饮用水标准检验方法注解[M].重庆:重庆大学出版社,1993.140~146.