

不同载气对冷原子荧光法直接测定海水中的痕量汞的影响*

张淑美 郑舜琴

(中国科学院海洋研究所)

国产的冷原子荧光测汞仪大都选择氮气作载气,检测极限为 $0.5\mu\text{g}$ 。这不能满足直接测定海水中痕量汞的要求,为提高其灵敏度,我们在用国产YYG-2型冷原子荧光测汞仪直接测定海水中汞时,对载气的选择和不同基液配制的标准溶液的存放时间作了初步探讨。

一、试剂和装置

1. 试剂

硝酸溶液 5 %;

氯化亚锡溶液 20 %;

高锰酸钾溶液 5 %;

盐酸羟胺溶液 10 %;

重铬酸钾溶液 1 %;

硫酸、硝酸混合酸液, pH为1;

氯化钠酸性溶液 1%, pH为1。

无机汞标准溶液

贮备液: 用5 %硝酸溶解 0.1354g 氯化汞(光谱纯)并定容至100ml。预先滴加1ml重铬酸钾溶液。此液含汞 $1000\mu\text{g/ml}$ 。

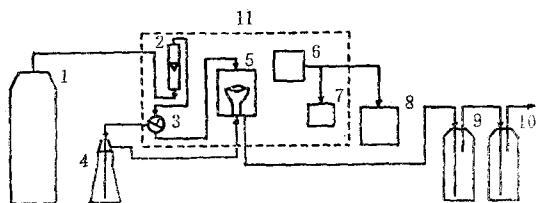


图1 冷原子荧光法直接测定海水中汞的装置

1. 氩气钢瓶; 2. 流量计; 3. 三通活塞;
4. 汞蒸气反应瓶; 5. 荧光池; 6. 检测器;
7. 微安表头; 8. 记录器(量程1—10mV);
9. 高锰酸钾、硫酸; 10. 缓冲瓶、吸收瓶;
11. YYG-2型冷原子荧光测汞仪。

一次汞标准稀释液: 移取1ml 汞贮备液于100ml容量瓶中, 同上操作用5 %硝酸稀释至刻度, 此液含汞 $10\mu\text{g/ml}$ 。

二次汞标准稀释液: 移取1ml 一次汞标准稀释液, 以5 %硝酸定容至100ml, 此液含汞 $0.1\mu\text{g/ml}$ 。

2. 仪器及装置

二、实验结果和讨论

1. 最宜载气流量的选择

量取六份40ml汞浓度为 $0.04\mu\text{g/l}$ 的氯化钠酸性溶液分别盛于80ml反应瓶中, 在氩气流量为20, 25, 30, 35, 40, 50 (仪器相应流量) 时进行测定, 结果见图2。

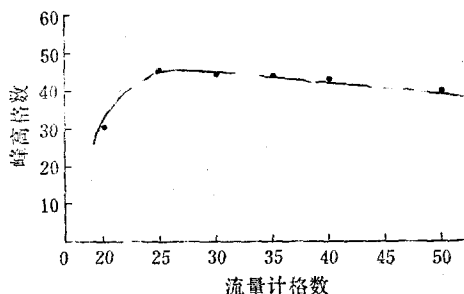


图2 载气流速对测定结果的影响

由图2表明, 当载气流量在20以下时, 载气流量太小, 灵敏度下降, 峰值偏低; 随着载气流量升高到25时峰值亦达最高; 当载气流量大于25时, 峰值有缓慢变低的趋势。这可能是由于载气的流速越大汞蒸气在光路中停留时间

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1067号。

缩短,起稀释作用;另一方面,载气的流量越大,带入杂质氧的量愈多,引起荧光猝灭。因此,我们以载气流量为25时进行测定。

2. 不同载气对测定灵敏度的影响

试验了分别以高纯氮和氩气作载气时对测定的影响,以测定结果绘制曲线,比较如图3。

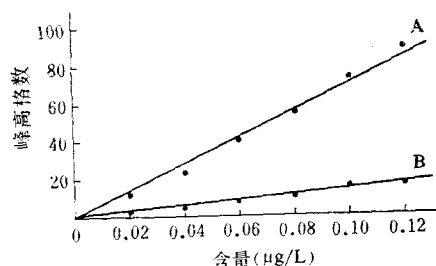


图3 不同载气的影响

A. 氩气作载气; B. 高纯氮作载气。

从曲线A和曲线B表明,对相同汞量进行测定,氩气作载气测得的峰值比高纯氮为高。从计算得知,以氩气作载气测得的曲线(A)的K值为771.4;而以高纯氮作载气测得的曲线(B)的K值为150.0。A的K值比B的约高4倍。以氩气作载气测定的灵敏度比高纯氮高4倍,这可能是由于氮气中混入少量杂质氧气,对荧光产生猝灭作用所致。因此在以冷原子荧光法直接测定海水中的汞时,应以氩气为载气,如没条件而选用高纯氮作载气时,应进行气体洗涤以减少其氧气含量。

3. 不同底液配制的汞标准溶液对存放时间的影响

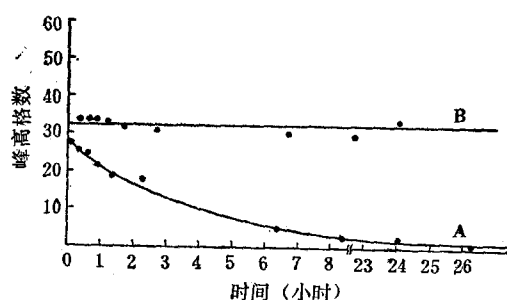


图4 不同底液汞标准液的浓度与时间的关系曲线

A以硫酸、硝酸混合酸为底液; B以1%氯化钠混合酸液为底液。

分别以硝酸、硫酸混合液及1%氯化钠混和酸液(pH=1)为底液配制汞浓度为0.08µg/L的使用标准液,定时进行测定,结果见图4。

以混合酸配制的汞标准液的测定结果所绘曲线A表明,随着时间的增加,溶液浓度迅速下降。当溶液配制120分钟后,浓度已降了一半;到6小时,溶液浓度降低到初始浓度的六分之一;到26小时,几乎降到空白值。这一现象,可能由于容器壁对汞的吸附,使溶液中的汞浓度不断降低。但以1%氯化钠混合酸液为底液配制的汞溶液测定结果所绘制的曲线B,基本上是一直线,表明汞浓度在26小时内基本保持不变。由此可见,在配制使用汞标准溶液或保存淡水样品时,只调节溶液的酸性是不够的,必须加入适量的氯化钠或重铬酸钾等稳定剂。

4. 测定方法

取海水(未消化或已消化)40ml移置于80ml反应瓶中,加1ml1%氯化亚锡溶液,马上密封。振荡30秒、平衡30秒。旋钮打至开处,通入氩气(流量25),记录峰值。从工作曲线查得汞含量。

绘制工作曲线。准确量取二次汞标准稀释液(0.1µg/ml)0.05ml, 0.1ml, 0.15ml, 0.20ml, 0.25ml,分别置于250ml容量瓶中,以1%氯化钠酸性溶液稀释至刻度。得到相应浓度为0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10µg/l的汞标准系列溶液。

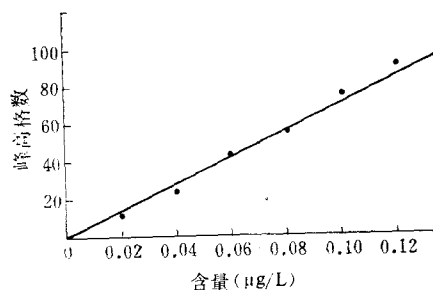


图5 工作曲线

分别量取上述系列溶液40ml于80ml反应瓶中,加入1ml10%氯化亚锡溶液,振荡30秒,平衡30秒,通入氩气(流量25),记录峰值。以峰值对浓度作图(图

表 1 海水样品中无机汞和总汞的测定结果

测定结果 ($\mu\text{g/L}$) 汞的形态	测定次数							平均值
	1	2	3	4	5	6	7	
无机汞	0.0020	0.0015	0.0020	0.0016	0.0018	0.0016	0.0016	0.0017
总汞	0.0040	0.0037	0.0030	0.0035	0.0040	0.0037	0.0040	0.0037

表 2 方法的精密度

测定结果 ($\mu\text{g/L}$) 外加汞浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定次数							平均值	标准偏差	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	7			
0.08	0.078	0.079	0.077	0.078	0.080	0.078	0.074	0.0777	0.00189	2.4%

5)。

5. 测定结果

取胶州湾小栈桥附近海水,对同一水样,分别在未消化和用硫酸-高锰酸钾冷消化后,按操作步骤测定其无机汞和总汞的浓度。结果见表 1。

精密度:为确定方法的精密度,向不含无机汞的海水中加入一定量的氯化汞标准液,并测定其无机汞含量,结果列于表 2。

检出限:本方法的检测极限以 3 倍信噪比所相应的浓度表示,为 $0.00105\mu\text{g/L}$ 。

三、小 结

本文利用国产 YYG-2 型冷原子荧光测汞仪,直接测定海水中汞浓度时,选用氩气作载气,其灵敏度比高纯氮高 4 倍。在氩气流量为 25 时,检出限降至 $0.00105\mu\text{g/L}$ 。此外,由实验表明,绘制工作曲线时,单用混和酸做基液配制汞的使用标准溶液是不稳定的,须加适量的氯化钠作稳定剂。否则,若用制备了几小时或几天的酸性低汞标准溶液制作工作曲线,所测得水样中的汞浓度就会明显的偏高。

THE EFFECT OF CARRIER GASES ON COLD VAPOUR ATOMIC FLUORESCENCE FOR DIRECT DETERMINATION OF MERCURY CONCENTRATION IN SEAWATER

Zhang Shumei and Zheng Shunqin
(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

This paper discussed the effect of different carrier gases on cold vapour atomic fluorescence for direct determination of mercury concentration in seawater. It was found that the enhancement of the fluorescence signal obtained with argon as the carrier gas instead of highly pure nitrogen is approximately a factor of 4.

The standard solutions prepared with 1% sodium chloride mixed acid solution was more stable than that prepared with mixed acid.

The concentrations of inorganic and total mercury in seawater samples taken from Jiaozhou Bay are $0.0017\mu\text{g/L}$ and $0.0037\mu\text{g/L}$ respectively.