

目 录

第一章 绪论	1
第一节 环境分析化学的任务、特点及要求.....	1
一、环境分析化学的任务.....	1
二、环境分析化学的特点.....	1
三、环境分析化学的要求.....	2
第二节 环境分析化学的发展趋势.....	2
一、高效预富集、分离方法的研究.....	2
二、环境分析监测技术的连续自动化.....	2
三、开发新的用于环境分析化学的计算机软件.....	2
四、各种方法和仪器的联用.....	3
五、提出新原理,发展新方法.....	3
第三节 用于环境分析的方法及检出限.....	3
参考文献.....	3
第二章 痕量分析基础	4
第一节 痕量分析的基本概念.....	4
一、痕量分析中表示组分含量常用的符号.....	4
二、痕量分析方法的评价指标.....	4
第二节 痕量分析中的空白值.....	5
一、空白值对于待测物准确度的影响.....	5
二、在给定的分析条件下,空白值对于可测量的最小分析信号 X_L 的影响.....	6
三、空白值的测定与扣除.....	6
第三节 痕量分析中玷污与损失的控制.....	7
一、玷污的控制.....	7
二、损失对痕量分析的影响及控制.....	9
第四节 分析数据的统计处理.....	10
一、用平均值表示分析结果.....	10
二、用 $\bar{X} \pm$ 离散度表示分析结果.....	10
三、可疑数据的取舍.....	11
四、相关系数的显著性检验.....	12
五、工作曲线中可疑值的检验——标准化残差法.....	13
第五节 痕量分析质量的控制.....	14
一、平均值($\bar{X}$)控制图.....	14
二、回收率控制图——准确度控制图.....	15
第六节 痕量分析的标准物质.....	16
一、用途.....	16

二、标准物质的定值方法与标准物质的等级	17
三、选择标准物质的原则	17
四、标准物质的保证值	18
五、环境标准物质	19
参考文献	19
第三章 痕量物质的分离与富集	20
第一节 概述	20
一、痕量物质分离与富集的必要性	20
二、分离富集方法的评价与选用	20
第二节 沉淀分离法	21
一、沉淀法	21
二、共沉淀法	21
第三节 液-液萃取法	22
一、萃取的基本原理	23
二、环境分析中常用的萃取体系	25
三、萃取条件的选择	26
四、提高萃取选择性的途径	27
第四节 离子交换分离法	28
一、离子交换剂的分类	28
二、离子交换树脂的性质	29
三、离子交换树脂的交换能力及选择性	29
四、离子交换理论	29
五、柱上离子交换分离法	30
六、离子交换分离法在痕量分析中的应用	31
第五节 离子色谱法	31
一、经典离子交换色谱法	32
二、高效离子色谱 (HPIC)	34
三、高效离子排斥色谱 (HPIEC)	35
四、流动相离子色谱 (MPIC)	36
五、IC 的特点	36
第六节 平面色谱法	36
一、基本原理	36
二、纸色谱技术 (PC)	38
三、定量分析方法	38
四、薄层色谱 (TLC) 技术	39
五、PC 与 TLC 的比较	39
六、平面色谱的应用	39
第七节 浮选分离法	39
一、离子浮选法	40
二、共沉淀浮选法	40

三、溶剂浮选法	41
第八节 高效毛细管电泳	41
一、概述	41
二、高效毛细管电泳的基本仪器结构	42
三、高效毛细管电泳的有关知识	42
四、高效毛细管电泳的分离模式与应用	45
参考文献	47
第四章 元素的化学形态分析	48
第一节 概述	48
一、化学形态概念	48
二、形态分析的意义及重要性	48
三、形态分析的特点	49
四、元素化学形态分析方法	50
第二节 元素的化学形态分析	56
一、汞的化学形态分析	56
二、砷的化学形态分析	68
三、铬的化学形态分析	80
四、硒的化学形态分析	97
五、铅的化学形态分析	108
六、锡的化学形态分析	111
七、锆的化学形态分析	117
八、铝的化学形态分析	126
参考文献	134
第五章 环境样品有机污染物分析的预处理技术	139
第一节 概述	139
一、优先污染物与优先监测	139
二、环境有机污染物分析的必要性特点	139
三、环境有机污染物分析的一般步骤与方法	140
四、环境有机污染物衍生化	142
第二节 固相萃取	144
一、固相萃取的基本原理	144
二、固相萃取的装置	144
三、固相萃取方法的建立	146
四、固相萃取的应用	147
第三节 固相微萃取	149
一、固相微萃取装置的构造	149
二、固相微萃取法原理	149
三、固相微萃取法萃取条件的选择	150
四、固相微萃取法的应用	150
第四节 超临界流体萃取	151

一、基本原理	151
二、超临界流体萃取操作	152
三、应用	153
第五节 加速溶剂萃取, 液膜萃取和微波萃取	154
一、加速溶剂萃取	154
二、液膜萃取	157
三、微波萃取	158
参考文献	159
第六章 环境有机污染物的色谱法分析	161
第一节 色谱法概述	161
一、环境有机分析	161
二、色谱法	161
第二节 环境有机污染物的气相色谱分析	164
一、酚类化合物	164
二、挥发性有机污染物	168
三、有机农药	179
四、多环芳烃	194
五、有机胺化合物	202
六、有机酸化合物	204
七、金属有机化合物	205
八、酰胺酯类化合物	209
第三节 环境有机污染物的高效液相色谱分析	210
一、苯胺类化合物	210
二、多环芳烃	210
三、极性有机污染物	215
四、有机农药	216
参考文献	220
第七章 环境有机污染物的电化学分析	223
第一节 极谱分析与溶出伏安法概述	223
一、极谱分析法	223
二、溶出伏安法	224
第二节 有机电活性物质和基团	224
一、有机电活性物质和基团	224
二、非电活性有机化合物的极谱分析	228
三、有机化合物极谱分析的特点	228
第三节 环境有机污染物的电化学分析	229
一、卤代烃化合物	229
二、硝基化合物	231
三、酚类化合物	234
四、醛类化合物	235

五、胺类化合物	239
六、含硫化合物	241
七、芳烃及多环芳烃	243
八、金属有机化合物	245
九、有机农药	246
参考文献	247
第八章 环境中痕量重金属及其他元素分析	248
第一节 光学分析概述	248
一、电磁辐射与电磁波谱	248
二、光谱分析的分类	249
三、原子吸收光谱分析简介	250
四、原子荧光光谱分析法简述	251
第二节 环境样品中痕量重金属元素分析	252
一、原子吸收光谱法	252
二、原子荧光光度法	263
三、分光光度法	267
四、电化学分析法	273
参考文献	278
第九章 环境样品中微量离子浓度分析	280
第一节 环境样品中阴离子的测定	280
第二节 环境样品中阳离子的测定	286
第三节 环境样品中有机和无机阴离子同时测定	293
第四节 环境样品中有机阴离子的测定	294
参考文献	295
第十章 化学修饰电极在环境分析中的应用	296
第一节 化学修饰电极概述	296
一、化学修饰电极的制备及类型	296
二、化学修饰电极在分析化学中的应用	297
第二节 化学修饰电极在环境分析中的应用	299
一、化学修饰电极应用于环境样品中重金属及砷的测定	299
二、化学修饰电极应用于环境样品中的阴离子的分析	308
三、化学修饰电极应用于有机污染物的分析	309
参考文献	313

第一章 绪 论

第一节 环境分析化学的任务、特点及要求

一、环境分析化学的任务

环境分析化学是研究如何运用现代科学理论和先进实验技术来鉴别和测定环境中化学物质的种类、成分、含量以及化学形态的科学，是环境化学的一个重要分支学科^[1]。

随着人口的增加、工业生产的迅速发展，人类生活水平的提高，人类活动导致的环境污染急剧增加，环境问题愈来愈引起关注。由于大量局部的和全球环境问题都直接或间接与化学物质有关，因此认识与解决环境问题必须弄清环境中的化学问题，必须对化学物质的性质、来源、含量及其形态进行细致的分析和监测。为此，应用现代分析化学中的各项新理论、新方法、新技术，且引进了近代化学、物理学、数学、生物学、地学、计算机和其他技术科学的最新成就，定性定量地研究环境问题，从而建立了环境分析化学。

环境分析化学所提供的环境中化学物质种类、含量、形态等信息为评价环境质量、污染控制和治理的成效，制定环境保护政策以及解决环境问题等提供了科学依据。如世界重大污染事件——痛痛病、水俣病事件的解决，环境分析化学起了关键作用。可见，环境分析化学在环境科学中起着极为重要的作用。它的发展必将有力地推动环境科学的发展。

二、环境分析化学的特点

环境分析化学研究的对象是环境中的化学物质，它们具有以下特点。

1. 种类繁多

这是由于①污染物质化学物种的多样化，仅美国环保局规定水体中优先监测污染物就有1百多种，其中有铜、铅、锌、镉等重金属，氰化物、氮氧化物等无机污染物，烷烃、多环芳烃等有机污染物；②样品来源广泛，有空气、水（包括地表水、地下水、海水、排放废水）、沉淀物、土壤、固体废渣、生物体及其代谢物等。

2. 含量低

环境分析化学所研究的对象含量低是由于①大气、水、土壤及生物体中化学物质的本底水平（背景值）含量极微，一般都属于痕量（ $10^{-6} \sim 10^{-9}$ g）和超痕量（ $10^{-9} \sim 10^{-12}$ g）分析，而研究化学物质对环境的污染程度必须对其本底值有所了解；②某些污染元素或化合物产生毒性效应的浓度范围低。如汞、镉的毒性效应分别在0.001、0.01 mg/L左右；地面水中砷的最高容许浓度为0.04 mg/L；挥发性酚类化合物的最高容许浓度为0.01 mg/L。此外，化学污染物的形态不同，其毒理特性和化学行为则不同，因此，环境分析化学不仅要测定化学污染物的总量，还要测定其不同的形态。显然，化学物质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，环境样品中往往含有数十至数百种不同化合物。样品的复杂性使得环境分析干扰因素多。

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。形形色色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，它随气温、风向、气压、温度的变化而变化。

三、环境分析化学的要求

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，精密度好以外，还要具备以下3点。

- (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。

第二节 环境分析化学的发展趋势

一、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，直接测定是不可能的，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，改进传统的、建立高效的预富集、分离方法仍是环境分析化学活跃的研究领域。例如在溶剂萃取基础上发展起来的超临界萃取法分离、富集城市灰尘中多环芳烃，速度比传统的萃取法快48倍。固相微萃取技术能够很好地用于挥发性和半挥发性化合物的分离、富集。近几年来，文献上还报道了用天然高分子材料甲壳素衍生物高效分离富集痕量汞²⁺以及用纳米材料分离、富集Cr³⁺、Cr⁶⁺的新方法^[3]。

二、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、空分布的特点。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10 km，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。

三、开发新的用于环境分析化学的计算机软件

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富里哀变换红外光谱仪与色散型红外光谱仪在分析水平、分析能力上的比较。

(1) 富里哀红外光谱仪扫描速度比色散型红外光谱仪的扫描速度快数百倍，可在1 s内完成全谱扫描，可用于快速化学反应过程的追踪。

(2) 前者的分辨率和波数精确度高。在1000 cm⁻¹处，光栅光谱仪的分辨率为0.2 cm⁻¹，而富里哀红外光谱仪在整个光谱范围内，可达0.1~0.05 cm⁻¹，波可精确到0.01 cm⁻¹，可准确地进行有机污染物的定性及结构分析。

(3) 富里哀红外光谱仪的灵敏度比色谱型红外光谱仪要高得多,可分析 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ 数量级的痕量组分。

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。

四、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-冷蒸汽原子吸收法(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)联用用于生物组织、食品中痕量元素的形态分析。

五、提出新原理,发展新方法

例如:激光腔内共振衰减吸收技术(Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy),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^[4]。

第三节 用于环境分析的方法及检出限

环境分析的对象是千变万化的自然界,基体复杂、种类繁多。因此,环境分析的方法几乎涉及到整个分析化学的各个方面,动用了现代分析化学几乎所有的测试技术和手段,现将这些分析方法及其检出限归纳如下(见表 1-1)^[1]。

表 1-1 环境分析方法及检出限

分 析 方 法	检出限 /g	分 析 方 法	检出限 /g
分光光度法(VIS、UV、IR)	10^{-9}	质谱法	10^{-15}
荧光法	10^{-12}	火焰原子吸收光谱法	10^{-10}
化学发光法	10^{-12}	石墨炉原子吸收光谱法	10^{-14}
催化分析法	10^{-13}	火焰光度分析	10^{-10}
流动注射分析法	10^{-9}	电子能谱	10^{-18}
离子选择电极法	10^{-9}	电子探针	10^{-15}
极谱法	10^{-9}	X-射线荧光光谱法	10^{-9}
阳极溶出伏安法	10^{-12}	放射性同位素分析法	10^{-16}
库仑分析法	10^{-6}	中子活化分析法	10^{-14}
发射光谱法	10^{-10}	气相色谱法	10^{-12}
激光光谱法	10^{-14}	螯合物气相色谱法	10^{-14}
火花源质谱法	10^{-12}	液相色谱法	10^{-10}
薄层色谱法	10^{-9}	离子色谱法	10^{-9}

参 考 文 献

- 1 倪哲明、洪永皆、金祖亮等,环境分析化学战略研究,1992,11(5):1~19
- 2 王梅林、黄裕泉、钱沙华等,分析化学,1997,25(8):893~897
- 3 梁沛、李春香、秦永超等,纳米二氧化钛分离富集和 ICP-AES 测定水中 Cr(VI)/Cr(III),2000,16(4):300~302
- 4 环境化学学科新动向调研小组,环境化学,1999,18(1):1~8

第二章 痕量分析基础

环境分析化学的特点之一是被测组分的含量低，可达 $\mu\text{g/L}$ 、 ng/L 级，甚至更低。因此，环境分析工作者面临的任务是痕量分析及超痕量分析。

第一节 痕量分析的基本概念

痕量分析原指被测组分在样品中浓度为 $10^{-2}\% \sim 10^{-4}\%$ ($1 \sim 100 \mu\text{g/ml}$) 的分析工作。但随着分析方法和测量技术灵敏度的不断提高，能够测定的浓度已大大低于痕量分析的下限值，因此，有些学者对此定义提出了看法^[1,2]。但目前还没有一个统一的新定义。

一、痕量分析中表示组分含量常用的符号

1. 重量单位表示法

用 μg (微克)、 ng (纳克)、 pg (皮克) 和 fg (飞克) 来表示组分含量。 $1 \mu\text{g} = 10^{-6} \text{g}$ ， $1 \mu\text{g} = 10^{-3} \text{ng}$ ， $\text{ng} = 10^9 \text{pg}$ ， $\text{pg} = 10^{12} \text{fg}$ 。

2. 浓度单位表示法

用 $\mu\text{g/ml}$ 、 ng/ml 、 pg/ml 、 mg/L 、 ng/L 、 $\mu\text{g/g}$ 、 ng/g 和 pg/g 来表示组分含量。

二、痕量分析方法的评价指标

1. 检出限 (Detection Limit)

灵敏度、精密度、准确度、检测功能、线性范围，多元素同时测定的能力及抗干扰能力等指标通常用以衡量一种方法的优劣。而对痕量分析而言，分析方法的检测功能是最重要的指标。因为检测功能达不到要求的分析方法对痕量分析是毫无意义的。检测功能的好坏常用检出限 (C_L) 来表示。

(1) 检出限的定义 国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 规定检出限为：信号为空白测量值 (至少 20 次) 的标准偏差的 3 倍所对应的浓度 (或质量)。即置信度为 99.7% 时被检出的待测物的最小浓度 (或最小量)。

(2) 检出限的确定

① 配制 1 份浓度为 c 、接近于空白值的标准溶液，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)

② 用下式计算出检出限 (用浓度单位表示)

$$C_L = \frac{3\sigma \cdot c}{\bar{X}}$$

2. 灵敏度 (Sensitivity)

IUPAC 规定灵敏度为：待测物浓度 (或质量) 改变一个单位时所引起的测量信号的变化量。用 S 表示， $S = \frac{dx}{dc}$ ，也可以把灵敏度理解为分析曲线的斜率。

检出限与灵敏度的关系

$$C_L = \frac{3\sigma}{S}$$

3. 检测下限 (Limit of Quantitative Determination, LQD)

检测下限指在满足分析误差要求的情况下, 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定的极限。1984 年, IUPAC 规定其定义为: 检测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)。

当待测物的含量 $\geq$ LQD, 才可准确测定, 所得分析结果才有可靠性。对于痕量分析, 希望检出限和检测下限越小越好。

4. 准确度 (Accuracy)

表示测量值接近真实值的程度。用绝对误差或相对误差表示。

绝对误差 = 测量值(C) - 真实值(C_S)

$$\text{相对误差}(\%) = \frac{C - C_S}{C_S} \times 100\%$$

真实值是不可知的, 但可以在没有系统误差时, 用多次测定的算术平均值来作为真实值。在实际分析中, 往往取国家标准样品或“管理样”作为真实值, 考察分析方法的准确度。

5. 精密度 (Precision)

表示多次测量某一量时, 测定值的离散程度。它是衡量测定值重复性的指标。通常用相对标准偏差 (RSD) 或变异系数 (CV) 来表示。

设分析结果的标准偏差为 σ (以浓度表示)。

$$\sigma = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{(C_1 - \bar{C})^2 + (C_2 - \bar{C})^2 + \dots + (C_n - \bar{C})^2}{n-1}}$$

式中, $\bar{C}$ 为 n 次测量的平均值, $\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}$; C_i 为每次测量的浓度值, $i=1, 2, 3, \dots, n$ 。

$$\text{RSD(或 CV)} = \frac{\sigma}{\bar{C}} \times 100\%$$

精密度也是没有系统误差时所能达到的准确度。在没有系统误差下, 精度越好, 准确度越高。

第二节 痕量分析中的空白值

在痕量分析中, 由于被测元素的含量与测定方法的检出限接近, 并且测得的信号值与空白值常处在同一数量级, 因此, 空白值的大小、空白值测量的准确度、精密度对于痕量分析均有较大的影响。

一、空白值对于待测物准确度的影响

设: 试样测定的次数 (m) 等于空白测定的次数 (n), 为 4~7 次, 若取置信度为 90%, 按照统计学理论:

$$\frac{f_C}{f_B} = 1.23 \frac{\bar{B}}{\bar{C}}$$

式中, f_C 为测定结果的准确度 (用相对误差表示); f_B 为空白测量的准确度; $\bar{B}$, $\bar{C}$ 分别为空白和样品的平均值。

1. 测定结果准确度的计算

$$f_C = 1.23 \left(\frac{\bar{B}}{C} \right) f_B$$

从上式可见：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比值。当 $\bar{C}$ 一定时，空白值越小，准确度越好。

2. 准确度

要保证一定的准确度，允许存在的最大空白值为：

$$B_{\max} = \frac{C}{1.23} \cdot \frac{f_C}{f_B}$$

上式表明： C 越小，允许存在的空白值越小，在进行痕量分析时，为了保证定量分析所要求的准确度，需要降低空白值，其空白值通常要求低于被测元素量的 $1/10$ 。

二、在给定的分析条件下，空白值对于可测量的最小分析信号 X_L 的影响

IUPAC 规定，对于各种光学分析法，可测量的最小分析信号 X_L 为：

$$X_L = \bar{X}_b + K S_b$$

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； K 为置信因子，取值为 3。

从上式可见空白信号 ($\bar{X}_b$) 及其波动性 (σ) 越小， X_L 越小；当 $\bar{X}_b = 0$ 时， $X_L = 3\sigma$ ，即 X_L 为检出限所对应的信号。这个定义表明痕量分析不可能进行的临界值主要由空白的数据及其重现性决定。因此，许多分析方法进行试样实际分析时的检出限高于理想检出限。

三、空白值的测定与扣除

当空白值低于被测元素量 $1/10$ ，且测量的重现性较好时，可以从分析结果中减去它而得到校正值。

1. 个别样品的分析

在分析过程中做空白的平行测定（2 个以上平行样、与样品同时用同样的方法测定），以监视分析过程。为了获得可靠的空白值，应多次反复测定，然后从样品测定结果中将其扣除。若分析空白明显地超过正常值表明本次分析测定过程中有严重的玷污，平行样品的测定结果不可靠。

2. 经常性项目的分析

绘制空白值的质量控制图对空白进行监测，做法如下。

① 每天做一次 3 个以上的空白，计算出空白信号的平均值 $\bar{X}_b$

$$\bar{X}_b = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

式中， n 为空白的个数； $i = 1, 2, 3 \cdots n$ 个。

这样连续做 20~30 次，计算出总平均值 $\bar{\bar{X}}_b$ ，

$$\bar{\bar{X}}_b = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{X}_{b_i}}{n}$$

式中， n 为测定的次数； $i = 1, 2, 3 \cdots n$ 次。

计算出空白值的标准偏差 σ

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{b_i} - \bar{X}_b)^2}{n-1}}$$

② 以实验次数 n 为横坐标，空白值信号 X 为纵坐标，绘制出 $\bar{X}_b$ 平均值、 $\bar{X}_b + 3\sigma$ （上控制限）、 $\bar{X}_b - 3\sigma$ （下控制限）3 条线（见图 2-1）。

当日样品分析结果的信号应为当日所做样品测信号减去质控图上标出的空白信号（ $\bar{X}_b$ ），而不是扣除当日与样品同时做的空白平行样信号，当日所做的空白平行样品是用于监视分析过程，若它们的信号超过上控制限或下控制限，说明分析过程有问题，试样的测量值是不可靠的。

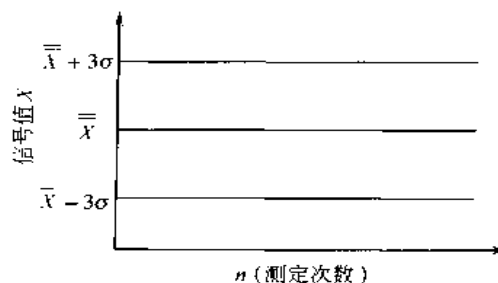


图 2-1 空白值的质量控制图

第三节 痕量分析中玷污与损失的控制

一、玷污的控制

玷污是影响痕量分析的一个重要问题，痕量分析的成败在很大程度上取决于玷污的控制。

1. 玷污对痕量分析的影响

(1) 影响分析结果的准确度 例如海水中痕量元素的分析，随着取样技术和分析方法的改进，发现海水中许多元素的浓度比以前测量的结果低几个数量级^[3]，这并不是表明现在海水中痕量元素的浓度降低了，而是由于在取样和分析过程中注重了对于玷污的控制。

(2) 影响分析方法的检出限 在实际分析时，一个已知元素的检出限很少受方法灵敏度的限制，而往往取决于空白的大小和波动。显然，玷污使空白值增大，并且不可重现的玷污使空白测定的波动性增大（标准偏差大），导致分析方法的检出限提高。

2. 玷污的来源及控制

(1) 空气引起的玷污及控制 环境空气中的普通成分是由固态和液态微粒物质构成的悬浮微粒。大气微粒中常含有锌、钒、铜、镍、铬、氟、溴等，其量有时可达到 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。撇开大气污染的可能性。一般敞开的实验室每天可降尘 $20 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ 。密闭的实验室每天降尘 $10 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ ，具有除尘设施的微量分析室每天降尘量小于 $2 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ 。当试样溶解、溶液蒸发、灰化的操作需要长时间进行时，都有可能被空气所玷污。

控制空气玷污的措施。

① 在密闭的空间内操作；

② 在洁净的空间内操作；环境的洁净是基于微粒的控制，洁净环境可划分为不同等级，划分是以每立方米空气中直径为 $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 微粒的最大颗粒数目为根据的。

100 级是规定中的最洁净环境，其标准为：1 立方英尺空气中所含直径 $\geq 0.5 \mu\text{m}$ 颗粒物 ≤ 100 ； $\geq 5 \mu\text{m}$ 的颗粒等于 0。

洁净房间的要求：

a. 地板、天花板、用具采用非多孔性物质（尘埃附着力低、容易消除干净）并能抗氧化、抗腐蚀、抗化学、抗磨损。

b. 为了防止灰尘积累，房间内部尽可能简单，并易清洗干净，采用无缝结构，圆角房间。

c. 空气经过高效粒子空气过滤器过滤。

d. 房内维持正压（比外面气压稍高一点，使室外的脏空气进不来）。

e. 保持 50% 的相对湿度（湿度太低，产生静电效应，使灰尘吸附在仪器上；湿度太高，仪器易生锈）

f. 分析人员应穿戴适当的衣服、帽子、拖鞋等，尽量避免在室内走动。

③ 在密闭的操作箱内操作。空白可降低 10 倍左右。

(2) 容器设备等引起的玷污及控制

① 贮存、处理样品所用的一切容器，如容量瓶、烧杯、烧瓶等，由于其材质不够纯，沥出或未洗涤干净均可能玷污样品。如经典分析中，用洗液（用重铬酸钾-硫酸配制）洗涤玻璃容器后，使玻璃表面吸附有 10 ng/cm^2 以上的铬，若不清洗干净（用蒸馏水冲不掉），进行痕量 Cr 的分析时，使 Cr 的含量增高。

防止的措施。

a. 应选用高纯、惰性材料制成的器皿。分析所用的容器材料的品种有氯四氟乙烯、氟乙烯塑料、聚乙烯塑料、石英、铂、玻璃，一般情况下，痕量分析最好用聚四氟乙烯材料制成的器皿。

对于浓度在 $10^{-5}\%$ 以上的溶液，容器的材料是无关紧要的，在浓度为 $10^{-5}\%$ 以及更低的情况下，显著地影响分析结果。

b. 运用合适的清洗技术。玻璃一般不用铬酸清洗，而采用 $1:1\text{HNO}_3$ 或 HCl 清洗，用 EDTA-NH_3 可清洗掉玻璃中吸附的 Cr。

铂皿的清洗是先用它熔融硫酸氢钠，然后浸入到盐酸或硫酸里。

② 样品在水浴、电炉上电热时，可能带入铁、铬、镍、钼、铜、锌的玷污。

防止的措施，是加热时一般采用封闭式电炉（用石墨封闭或用陶瓷面封闭的电炉）更好的是采用红外加热器或微波加热。

③ 过筛。过筛最好用尼龙作的筛子，将其清洗干净。

④ 碾磨。当大块样品需要碾磨，选择研钵时要注意两点：（a）材料必须非常硬；（b）它们不含有样品中被测定的元素。

(3) 试剂引起的玷污及控制 试剂包括水和其他化学试剂，样品处理过程中用量最多的是水和酸。试剂对样品的玷污程度随试剂用量而变化，试剂及其用量一旦被选定，那么由试剂引起的误差是一个固定的系统误差，因而正确地选用试剂对于分析工作者是相当重要的，在痕量分析中，希望所用试剂的纯度高，但高到多大才符合要求呢？

① 试样纯度的确定

设：试样中待测物含量为 c_x ；

试剂中待测物含量为 c_b ；

试样用量为 x ；

试样用量是试样量 10 倍（通常为 10~100 倍），即 $10x$ 。

那么，为了满足前面所讲过的条件即为了保证分析结果的准确度，待测物量必须大于或等于 10 倍空白值，应有下列关系式：

$$x \cdot c_x \geq 10 \times 10x c_b$$
$$c_b = c_x / 100$$

可见，对试剂纯度的要求，与待测物含量和试剂用量有关，待测物含量愈低，试剂用量愈大，对试剂纯度要求愈高。当时试剂用量是试样量 10 倍时，试样纯度应为待测物含量的

1% (比待测物含量低 2 个数量级)。

② 试剂的选用。通过测定试剂空白可确定该试剂是否可用。若待测物量 ≥ 10 倍空白值, 说明该试剂符合要求; 若不符合要求, 试剂则需提纯。总之, 采用高纯水、酸和减少试剂用量是降低试剂空白的主要措施。

(4) 分析者本身引入的玷污及控制 分析者用手触摸样品可以引起多种元素的玷污, 分析者的化妆品常常不知不觉地带来许多元素的玷污。如进行锌的痕量分析时, 分析人员涂的口红和脸彩, 是锌常见的污染源, 应限制使用; 分析者的手表、金银戒指和其他珠宝装饰品会引入痕量的铁、铜、银、金、铂和铬等; 吸烟产生的烟雾会带入硼、铁和锌的玷污。

当分析人员到 100 级区域工作时, 必须遵守洁净实验室规定的某些严格制度 (如穿戴工作服、帽子等), 将微粒的迁移降到最低。

二、损失对痕量分析的影响及控制

由于受到分析技术的进样方式, 检出下限, 基体效应与干扰的限制, 在痕量分析中, 溶解、灰化、浓缩、分离等样品的处理过程是不可缺少的, 这些过程均可能引起样品的损失。样品的损失是储存样品、取样和处理样品过程中的又一难题, 它直接影响分析结果的准确度以及精密度 (损失是不可重现的)。

1. 损失的来源及控制

① 样品贮存时间较长, 痕量元素在容器表面壁上吸附而造成的损失。

吸附的程度受 pH 值 (酸度)、样品的浓度及容器材料的影响。溶液越稀, 吸附影响越严重, 浓度 $\geq 10 \times 10^{-6}$ 时, 吸附影响小, 浓度 $\leq 0.1 \times 10^{-6}$, 吸附影响大。因此, 稀溶液不应长时间贮存, 而应在使用前临时用浓的贮存溶液配制; 标准溶液通常在 pH=1 的条件下保存, pH 值 ≤ 2 时, 对于大多数金属元素而言, 吸附较小。因此, 样品收集后应立即酸化保存。不同的元素。在不同材料的容器上吸附特性不同。如: Cd、Zn 在聚乙烯容器上不产生吸附 (pH=2 时) Se 在硅硼玻璃上的吸附比在聚乙烯容器小 (pH 值相同的情况下)。

② 分解样品过程中, 由于样品溅出, 或者溶解不完全以及待测组分挥发, 或形成不溶物质引起的损失。

防止措施为温度要控制的适宜, 不能暴沸, 当待测物是易挥发组分时, 尤其要注意温度的控制, 溶解要完全。另外, 蒸发时样品不要蒸得太干。

③ 过滤过程中, 滤膜与溶液中的悬浮物对痕量重金属有较强的吸附作用, 引起重金属的严重损失。

H. A. Das 等人^[4] 曾系统研究过滤膜和悬浮物对重金属的吸附作用, 发现: 100 ml 含量为 $0.2 \mu\text{g/L}$ Hg 的海水经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 由于滤膜的吸附而损失了 14%; 在 pH=7.8 的水中悬浮物浓度为 49 mg/L 时, 与溶液接触 1 h, 对 $14 \mu\text{g/L}$ Zn^{2+} 的吸附百分数为 20%, 对 $0.2 \mu\text{g/L}$ Pb^{2+} 对吸附百分数为 56%。

减少和防止的措施为在水样中加酸, 使得溶液的 pH <2 , 并历经一定时间后再用滤膜过滤 (酸化一段时间后, 被吸附的金属离子可解吸下来)。H. A. Das 等人也曾经研究了 pH 值对吸附解吸作用的影响。如 pH 值对 Hg^{2+} 从悬浮物上解吸下来时解吸速度的影响。

pH 值	0.1	1	1.5	2	3
3 min 内解吸					
百分比	14	12	4	2	0

(pH=0.1 时, 1 h 大约解吸 68%, 4 h 可解吸 80%)

④ 样品灰化过程中引起的损失。测定有机物中的无机痕量组分，通常要把样品预先灰化，这样可以除去有干扰的有机基体，并且富集无机痕量元素。

灰化有两种方式。

a. 干法。将样品在 450 ~ 500 °C 于空气中加热（碳和氢高温下被氧化成 CO₂、CO 和水），而有机氮主要以游离氮的形成释出。所有产物均为气体。该技术由于简单而广泛用于有机和生物样品的分解。在此过程中，某些待测组分在高温下，由于挥发而引起损失。例如：As、B、Cd、Cr、Hg、Pb 等成为金属、氯化物和有机金属化合物形式时，可能由于挥发而损失。

防止方法为加入添加剂，使之和某些元素形成稳定的不挥发盐。如：在样品中加入氧化钙，与硼生成硼酸盐而防止硼的挥发；在铅的测定中，铅容易还原为比较容易挥发的金属，为了防止损失，可加入硫酸、磷酸三钠。

b. 湿法。用液体氧化剂（浓硝酸、浓硫酸、高氯酸等）消化样品，将有机物分解。通常在 250 ~ 270 °C 煮解。由于所用的温度低且有大量过剩酸的存在，待测元素由于挥发而产生的损失比干法灰化小，但也不是完全可靠的。如：测定汞以及会与样品中的氯产生挥发性氯化物的痕量元素（B、Cr、Sb、Se），如在开口容器中煮解，会产生相当大的损失。

控制的方法为将湿法灰化在回流冷凝管中进行。

第四节 分析数据的统计处理

在痕量分析中，对于同一个样品，往往需要进行多次测量，得到一系列分析数据，才能确定分析结果。由于测量系统的条件限制、外界因素的影响以及操作人员的技术水平，测定值真值之间存在差异，测定值之间也存在差异，因此，需要对分析数据进行统计处理。

一、用平均值表示分析结果

平均值表示多次测定或一组数据的平均水平，是常用的统计值之一。有两种表示方法：

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 i 次测量值， $i = 1, 2, 3 \cdots n$ 。

用算术平均值表示分析结果适用于分析数据呈正态分布的情况。 $\bar{X}$ 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）有相当可靠的程度。

2. 几何平均值 ($\bar{g}$)

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

几何平均值也是分析数据转换成对数后的算术平均值。即：

$$\lg \bar{X}_g = \frac{\lg X_1 + \lg X_2 + \lg X_3 \cdots \lg X_n}{n}$$

在分析数据不呈正态分布，对分析结果准确度要求不高的情况下，可用几何平均值作为分析结果。

二、用 $\bar{X} \pm$ 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 $\bar{X} \pm S$ 来表示分析结果。

表示离散度的方法有极差(R)、平均偏差($\bar{d}$)和标准偏差(S)。 R 为一组数据中最大值与最小值之间的差值； $\bar{d}$ 为绝对偏差(绝对误差)的算术平均值。从统计学观点来看，标准偏差更能说明离散度的实际情况。

当分析结果为 $\bar{X} \pm S$ 时，置信度为 68.3%； $\bar{X} \pm 2S$ 时，置信度为 95.5%；为 $\bar{X} \pm 3S$ 时，置信度为 99.7%。例如，从测量 Fe 的一系列分析数据得到： $\bar{X} = 5 \mu\text{g/ml}$ ； $S = 0.1 \mu\text{g/ml}$ ；取置信度为 99.5% 时，Fe 的分析结果可表示为： $(5 \pm 2) \times 0.1 = 4.8 \sim 5.2 \mu\text{g/ml}$ 。

三、可疑数据的取舍

在所得一系列分析数据中，检验其中的可疑数据是否是应剔除的离群值，有很多方法，现介绍最常用的两种方法。

1. Q 检验法

① 将一组测量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；

② 按下式计算出 Q 值；

可疑数据为最小值 X_1 时：
$$Q = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \text{ (极差)}$$

可疑数据为最大值 X_n 时：
$$Q = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1}$$

③ 根据给定的置信度和测定次数 (n) 从有关表中查得 $Q_{\text{临界值}}$ ；

④ 将 Q 值与 $Q_{\text{临界值}}$ 进行比较；

若 $Q > Q_{\text{临界值}}$ ，则可疑值 X_n 或 X_1 为离群值，应剔除。

2. Grubbs 检验法

① 将一组数据以从小到大顺序排列为 $X_1, X_2, X_3 \cdots X_n$ ，并分别计算出平均值 ($\bar{X}$) 和标准偏差 (S)；

② 按下式计算统计量 T 值；

可疑数据为 X_1 时：
$$T = \frac{\bar{X} - X_1}{S}$$

可疑数据为 X_n 时：
$$T = \frac{X_n - \bar{X}}{S}$$

③ 根据给定的置信度和测定次数 (n) 从有关表中查得 $T_{\text{临界值}}$ ；

④ 将 T 值与 $T_{\text{临界值}}$ 进行比较；

若 $T > T_{\text{临界值}}$ ，则可疑值 X_n 或 X_1 为离群值，应剔除。

若仍有可疑值，应将原剔除的数据排除在外，重新计算 $\bar{X}$ 和 S ，求出新的 T 值后，再进行检验。Grubbs 检测法的效果最好，概率意义明确，还可用于实验室之间离群值的检验。

两种检验方法的应用实例。

例：某一样品 5 次测量值以从小到大排列为：2.50、2.63、2.63、2.65、2.65，用 Q 和 Grubbs 检验法检验最小值 2.50 是否为离群值。

a. 用 Q 检验法检验

解：最小值 $X_1 = 2.50$ ， $X_2 = 2.63$ ， $X_n = 2.65$

$$Q = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} = \frac{2.63 - 2.50}{2.65 - 2.50} = 0.867$$

查表当 $n = 5$, 置信度为 96% 时, $Q_{\text{临界值}} = 0.73$

$Q > Q_{\text{临界值}}$ 故最小值 2.50 为离群值应剔除。

b. 用 Grubbs 检验法检验

解: 首先计算平均值 ($\bar{X}$) 和标准偏差 (S)

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i = \frac{2.50 + 2.63 + 2.63 + 2.65 + 2.65}{5} = 2.61$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} = 0.063$$

$$T = \frac{\bar{X} - X_1}{S} = \frac{2.61 - 2.50}{0.063} = 1.75$$

查表当 $n = 5$, 置信度为 95% 时, $T_{\text{临界值}} = 1.67$ 。

$T > T_{\text{临界值}}$ 表明 2.50 是离群值应剔除。

可见, 两种检验方法的结论是一致的。

四、相关系数的显著性检验

1. 直线回归方程及回归线的求法

环境分析与监测中, 变量之间的关系通常可用直线回归方程来表示:

$$Y = a + bX$$

当 X 值为 $X_1, X_2 \cdots X_n$ 时, 相应地有

$$Y_1 = a + bX_1$$

$$Y_2 = a + bX_2$$

$$Y_n = a + bX_n$$

由于在实验过程中存在测定误差, 因此, 相应于 $X_1, X_2 \cdots X_n$ 的实验值 $y_1, y_2 \cdots y_n$ 与按回归方程计算的值 $Y_1, Y_2 \cdots Y_n$ 并不相等。任一实验点 (X_i, Y_i) 偏离回归直线的距离称为离差, 用 σ_i 表示:

$$\sigma_i = y_i - Y_i = y_i - (a + bX_i)$$

任一实验点 (X_i, y_i) 偏离回归直线的程度用 σ_i^2 表示

$$\sigma_i^2 = [y_i - (a + bX_i)]^2$$

n 个实验点与回归直线的密合程度用 Q_E (各试验点离差的平方和) 来表示和描述

$$Q_E = \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bX_i)]^2 = \sum_{i=1}^n \sigma_i^2 \quad (2-1)$$

Q_E 越小, 说明密合程度越好; 要使 n 个实验点与回归直线的密合程度最好, 可以利用最小二乘法原理, 使 Q_E 为最小。以数学上看, 就是将式 2-1 对 a, b 求偏微分, 并使之等于 0 即:

$$\frac{\partial Q_E}{\partial a} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - a - bX_i) = 0$$

$$\frac{\partial Q_E}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - a - bX_i) X_i = 0$$

由此可得到:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{X}$$

求得 a 、 b 值后，即可确定反映实验点真实分布状况的回归直线。

2. 相关系数显著性的检验

对任何两个变量 x 和 y 的一组实验数据 (X_i, y_i) ，都可以用最小二乘法求得回归方程配成一直线，但在实际中，只有当 y 与 x 之间存在某种线性关系时，配出的直线才有意义。要检验回归直线有无意义（变量 x 与 y 是否相关）在数学上引一个相关系数，用 r 表示，它可用下式计算：

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (2-2)$$

利用回归系数 b 可求出 r

$$r = b \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

r 的取值范围为 -1 到 1 之间。

$r=0$ 表明 X 与 Y 无关；

$r=1$ 完全正相关；

$r=-1$ 完全负相关；

$r>0$ 正相关；

$r<0$ 负相关。

只有当相关系数的绝对值大到某个起码数值以上时， X 与 Y 两组数据之间才存在线性相关关系，求得的回归关系才有意义。此时，称相关系数显著。那么， r 的值应多大呢？

检验相关系数显著性步骤。

① 按照式 2-2 由实验值计算出相关系数 r ；

② 给定显著性水平 α 、按自由度 $[f = \text{测定次数}(n) - 1]$ ，由相关系数临界表查出

$r_{\text{临界值}}$ ；

若 r 计算值 $> r_{\text{临界值}}$ 则认为求得的回归关系有意义， X 与 Y 之间存在线性相关关系。

五、工作曲线中可疑值的检验——标准化残差法

在 n 个不同浓度的标准溶液的测定值中判断有无应剔除的可疑值可采用标准化残差法进行统计检验。检验方法如下。

① 首先用线性回归法求最佳工作曲线的截距 (a)、斜率 (b)；

② 计算每个浓度对应的残差（也称离差）；

$$\sigma_i = y_i - (a + bx_i)$$

③ 计算出用最小二乘法拟合的标准偏差 S_f ；

工作曲线的实验点相对最佳工作曲线的发散性用最小二乘法拟合的标准偏差 S_f 衡量。

$$S_f = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sigma_i^2}{N-2}}$$

④ 计算出残差 σ_i 的标准偏差 S_{σ_i}

$$S_{\sigma_i} = S_f \sqrt{\frac{N-1}{N} - \frac{(X_i - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}$$

⑤ 计算出标准化残差 $\frac{\sigma_i}{S_{\sigma_i}}$

$$\frac{\sigma_i}{S_{\sigma_i}} = \frac{\sigma_i}{S_f} \left[\frac{N-1}{N} - \frac{(X_i - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \right]$$

⑥ 然后从表中查给定的显著性水平 α ，测定次数所对应的标准化残差的临界值若 $\frac{\sigma_i}{S_{\sigma_i}} >$

$\frac{\sigma_i}{S_{\sigma_i}}$ 临界值，则表明该浓度下的可疑值是应剔除的离群值。

第五节 痕量分析质量的控制

痕量分析准确结果的获得，需要具备下列 4 方面条件。

- 试样具有代表性；
- 合适的分析方法；
- 科学的实验室管理（如营造洁净的环境）；
- 建立合理的质量控制体系。

控制的目的是将分析误差控制在容许限度内，以保证数据在给定的置信水平内达到要求的质量。对经常性的分析监测项目常用控制图来控制质量，下面介绍两种常用的质量控制图。

一、平均值 ($\bar{X}$) 控制图

平均值 ($\bar{X}$) 控制图也称精密度控制图，其绘制方法如下。

- ① 选择浓度和组成尽量与所测环境样品相似的标准样品作为控制样品；
- ② 用同一分析方法在短时期内多次（至少 20 次）测定某一控制样品，如每天做平行样一次，连续做 20 天；
- ③ 计算这些结果的平均值 $\bar{X}$ ，总平均值 $\bar{\bar{X}}$ 和标准偏差 S ，从而计算出上、下控制线，上、下警告限；

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad \bar{\bar{X}} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{X}_i}{n}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2}{n-1}}$$

将 $\bar{\bar{X}}$ 作为中心线； $\bar{\bar{X}} + 3S$ 作为上控制线（UCL）； $\bar{\bar{X}} - 3S$ 作为下控制限（LCL）； $\bar{\bar{X}} + 2S$ 、 $\bar{\bar{X}} - 2S$ 分别作为上、下警告限（UWL、LWL）。

④ 绘制平均值质控图。以分析日期或样品序号为横坐标， x 为纵坐标，将以上计算结果点在纵轴上，并分别画出与横轴平行的线，见图 2-2。

将控制图所依据的原始数据按顺序点在图的相应位置上，如其中有超出控制限的应予以剔除，当剔除的数据较多，使其总数少于 20 个时，需补充新的分析数据，重新计算各参数并绘图，直至落在控制限内数据 ≥ 20 个为止。

控制图的作用为每间隔适当时间，将待测未知样品和控制样品同时测定，并将控制样品的测定结果点于控制图上。如果此点位于上、下警告限之间的区域，表明测定过程处于控制状态，样品的分析结果是可信的；若超出警告限，但仍至控制限内，表明分析质量开始变劣；若超出控制限，则表明分析工作异常，实验条件失控，数据不可信，应立即停止实验，查明原因，采取措施，直到控制样品的分析结果回到控制限内，才能继续分析未知样品。

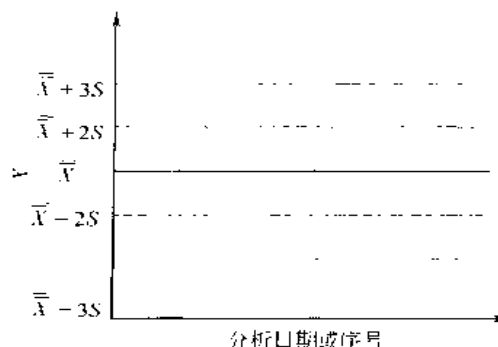


图 2-2 平均值控制图

二、回收率控制图——准确度控制图

在环境分析中，样品的浓度是多变的，当浓度变化时 S 要发生变化（ S 是浓度的函数）同时存在不易控制的干扰物，因此用 $\bar{X}$ 质控图就不能说明样品的实际情况（控制样品很难与实际样品完全一致）。而用加标回收率控制分析准确度的效果比较理想。因为（a）加标回收率与样品的浓度水平关系不大。（b）标准加入到样品中，组成和样品一致，干扰情况一致。但是加标回收率受加标量大小的影响，因此必须对加标量有所规定。

① 加标量应尽量与样品中相应待测特质含量相等或相近。

② 为样品中待测物质的含量小于测定下限时，按测定下限的量办标。在任何情况下，加标量不得大于样品中相同待测物质含量 3 倍。

③ 加标后的测定值不得超出方法的测定上限，检测上限等指与校正曲线直线部分的变曲点相应的浓度值。

1. 回收率（%）（以 P 表示）的计算

① 当用标准物质作为控制样品时（如 $\bar{X}$ 质控图中的控制样品）

$$\text{回收率 } P = \frac{\text{测定值}}{\text{保证值}} \times 100\%$$

② 采用加标样品作控制样时

$$P = \frac{\text{加标样后测定值} - \text{试样测定值}}{\text{加入标准的量}} \times 100\%$$

2. 回收率控制图的绘制

① 设测量出有 n 个回收率（至少数量 20 个），计算出平均回收率 $\bar{P}$ 和回收率标准偏差 S_p （均以百分数表示）。

$$\bar{P} = \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{n}$$

$$S_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (P_i - \bar{P})^2}{n-1}}$$

② 将 $\bar{P}$ 作为中心线，求出上、下控制限，上、下警告限；

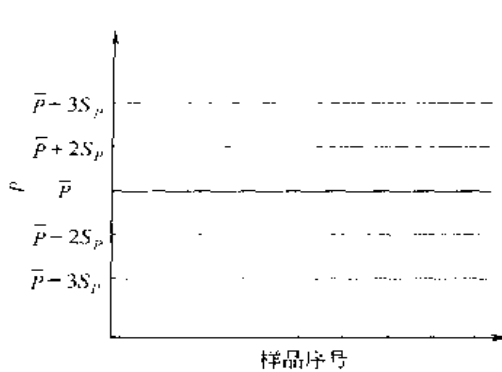


图 2-3 回收率控制图

$$UCL = \bar{P} + 3S_p$$

$$LCL = \bar{P} - 3S_p$$

$$UWL = \bar{P} + 2S_p$$

$$LWL = \bar{P} - 2S_p$$

③ 以样品序号为横坐标、 P 为纵坐标绘制回收率质控图（见图 2-3）。

使用准确度质控图时控制样的比例一般占样品总数的 15% ~ 20%，如 10 个待测样品，从中随机抽取 2 ~ 3 个作回收率检验。每个样品平行取 3 份，其中 1 份加入已知标准，同时进行测定，并将回收率结果直接点到回收率控制图上进行检验。

第六节 痕量分析的标准物质

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。

一、用途

1. 评价分析结果及分析方法的可靠性

(1) 平均值的置信区间 在一定置信度下，如果系统误差已经消除的话，则真实值将处于以平均值为中心，平均值附近的一个范围内，这个范围称为平均值的置信区间。

求平均值的置信区间（ U ）公式：

$$U = \bar{X} \pm t \cdot S / \sqrt{n}$$

式中， $\bar{X}$ 为测量结果的平均值， S 为标准偏差； n 为测量次数； t 为置信因子（一定显著性水平 α 与自由度 f 下的置信系数，可由表查得）。

(2) 用所测得标准物质的 U 来判分析结果和分析方法的可靠性 将标准物与样品做平行测定，如果标准物质的分析结果 $\bar{X} \pm t \cdot S / \sqrt{n}$ 与标准物质证书上所给的保证值 $A \pm U$ 一致，则表示样品的分析结果是可靠的，可近似将精密度看作分析结果的准确度。所谓保证值与测定值一致，是指：

$$|\bar{X} - A| \leq [t \cdot S / \sqrt{n}]^2 + U^2 \Big|^{1/2}$$

2. 检验分析仪器的可靠性（精密度、准确度）

在仪器处于正常运转的条件下，用测定实际样品的操作方法和程序测定标准物质。如果测得的结果与标准物质的保证值一致，表明仪器是准确可靠的；若二者不一致，应查明原因。

例：用某一浓度的标准物质校准仪器

首先核实仪器对标准物质作 n 次测量得到的 $t \cdot S / \sqrt{n}$ 是否与该仪器的精密度相当，如不

符合则需查明原因，调整仪器工作状态，使仪器的精密度达到应有的水平。

当 $|A - X| \leq [U^2 + (t \cdot S/\sqrt{n})^2]^{1/2}$ 时，表明仪器是准确可靠的。

3. 作为控制样用于质量控制（第五节已叙）

4. 把标准物质当做工作标准用（做工作曲线）

可使整个分析过程中条件相似，从而消除基体效应。

二、标准物质的定值方法与标准物质的等级

1. 标准物质定值方法

(1) 用权威方法对标准物质定值 权威方法一般是指绝对测量法，如分析化学中常用的重量法、容量法、库仑法。

(2) 用相对方法对标准物质定值 由 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。

2. 标准物质的等级

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。

国际标准化组织（ISO）命名一级标准物质为 CRM（Certified Reference Material）；

美国标准局（NBS）称其为 SRM（Standard Reference Material）

中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标准物质，并将其编入国家标准物质目录（用 BW 为代号）。

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。

三、选择标准物质的原则

分析工作者应根据分析方法和被测样品的具体情况选用合适的标准物质。主要从以下几个方面进行选择^[5]。

1. 标准物质的基体组成

标准物质的基本组成与被测样品的组成越接近越好，这样可以消除基体效应引入的系统误差。对于痕量与超痕量分析，基体效应往往是主要的系统误差来源之一。然而，研制与各种被测样品基体完全相同的标准物质在实际上是难以实现的。按照标准物质的基体组成与被测样品接近的程度，可把标准物质分为 4 类。

(1) 基体（matrix）标准物质 它的基体与被测样品的基体相同，大部分标准物质属于此类。如人发、土壤标准物质等。

(2) 模拟（simulated）标准物质 它的基体与被测样品相近，如水中痕量元素的标准物质。这种物质是在纯水中加入一定量的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和若干痕量元素，并加入稳定剂。

(3) 合成（synthetic）标准物质 此类标准物质不能直接使用，用前按一定程序将它合成所需要的标准。如 SO_2 渗透管是一种标准纯气源、用前在一定温度下通入一定量的载气制成所需要的标准气体。

(4) 代同（surrogate）标准物质 当选择不到类似样品基体的标准物质时，可选用与被测元素或化合物含量相当的其他基体的标准物质。如测定矿物中的痕量元素。可选用以玻璃

为基体的微量元素标准物质。

2. 标准物质浓度水平的选择

分析方法的精密度是被测样品浓度的函数，所以要选择浓度水平合适的标准物质。若用标准物质评价分析方法，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用时，应选择与被测样品浓度相近的标准物质。

3. 取样量的考虑

在标准物质证书上往往规定了最小取样量，当取样量小于此量时，证书值（保证值）无效；取样量等于或大于此量时，证书值有效。因为取样量与物质的均匀性密切相关，物质的均匀性越好，所允许的最小取样量可越小。标准物质的保证值是在规定了某一最小取样量时确定的。当取样量等于或大于此量时，样品不均匀造成的取样误差可忽略不计。当取样量小于最小取样量时，样品不均匀带来的误差增大，即使分析方法，操作等未出现异常，测定结果也必然与保证值不吻合。

4. 标准物质的物理形态和表面状态的选择

具有相同基体组成和含量范围的标准物质，可能有丝状、块状、粒状（或碎屑状）等不同形状，应根据需要进行选择。若用于化学分析，应选用料状（或碎屑状）标准物质；用于光谱和 X-射线荧光光谱分析，应选择块状标准物质。而块状标准物质的表面状态，对于 X-射线荧光光谱分析也有很大影响，所以块状标准物质的表面状态也要与待测样品相近。

此外，根据需要选到合适的标准物质之后，正确地使用与贮存标准物质也是应注意的问题。使用者一定要严格按标准物质证书上的规定进行使用与贮存。否则，可能由于物理、化学和生物等作用的影响，使得标准物质发生变化，引起保证值的失效。

四、标准物质的保证值

标准物质证书上保证值用 $A \pm U$ 表示。式中 A 为保证值； U 为保证值的不确定度。

U 有 3 种表述方式，适用于定值方法的系统误差相对于随机误差而言可以忽略不计的情况。

- ① 平均值的置信限用 $\pm t(S/\sqrt{n})$ 表示；
- ② 单次测量的置信限用 $\pm tS$ 表示；
- ③ 包括总体 99% 的单次测量的统计容许限用 $\pm KS$ 表示。

U 的表述方式不同，它的意义不同；

例如：有一均匀样品分装在 500 个瓶中，随机抽样 30 瓶进行分析测定，每瓶取样测定一次，测得 $X_1, X_2, X_3 \cdots X_n$ ，试求包括总体 99%，置信概念为 95% 的单次测定的统计容许区间。

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{30}$$
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{30 - 1}}$$

从表上可查出对应于 $n = 30$ 、总体比率为 0.99、置信概率 95% 的系数 $K = 3.35$ ，统计容许区间为 $\bar{X} \pm 3.35S$ 。

其意义为：以 95% 的把握断定 500 瓶中至少有 495 瓶的数值落在 $\bar{X} \pm 3.35S$ 区间内。

表述方式不同，不确定度 U 的数值也不同。

例：假如从一批标准物质中随机地抽取 20 个样品进行测定，测得的数据的平均值和标准偏差分别为 $\bar{X}$ 和 S ，当选定 95% 置信水平后， U 的数值为：

$$U = \pm t(S/\sqrt{n}) = \pm 0.47S$$

$$U = \pm tS = \pm 2.09S$$

$$U = \pm KS = 3.62S$$

上述 3 种表达方式，在数值上最大可相差 7.7 倍。因此，当用标准物质评价分析结果的准确度及检验分析方法的可靠性时，不能只看标准物质 U 的数值，还应注意其表述方式。

五、环境标准物质

1. 中国现有的环境标准物质

- (1) 标准水样 如镉、铅、汞等标准水样。
- (2) 固体标准物质 如土壤、沉积物、树叶、煤、大米粉、头发等。
- (3) 标准气体 如环境大气测定用标准气体和汽车排气测定用标准气体 CO 、 SO_2 等。

2. NBS 的环境标准物质

水中痕量元素（如 NBS 制备的 SRM_{1643a} ）。

燃料中痕量元素（ SRM_{1634} ）。

煤中痕量元素（ SRM_{1632a} ）。

城市尘埃中痕量元素（ SRM_{1648} ）。

氮和空气中 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 SO_2 、 NO 、 NO_2 、 C_3H_8 标准气体。

水中多环芳烃（ SRM_{1644} ）。

页岩油中痕量有机组分（ SRM_{1580} ）如酚，2,4-二甲基酚，氮杂菲等。

NBS 的标准物质在品种和质量方面均居于领先地位，尤其是各种物质中痕量组分的标准物质。

参 考 文 献

- 1 朱明华，施文赵，近代分析化学，北京：高等教育出版社，1991
- 2 P.Benes, V.Majer 著，陆志仁译，水溶液痕量化学，北京：原子能出版社，1987
- 3 杰·伍·米切尔著，痕量元素分析中玷污控制翻译组译，痕量元素分析中玷污控制，上海：上海科学技术文献出版社，1980
- 4 H.A.Das, H.A.Vander Slout, Nat.Bur.Stad.special publication 422.1976, 2: 669
- 5 潘秀荣，分析化学准确度的保证和评价，北京：计量出版社，1985

第三章 痕量物质的分离与富集

第一节 概 述

一、痕量物质分离与富集的必要性

由于环境分析中待测痕量组分的浓度低，因此需要采用高灵敏的检测技术。但如下情况时，直接应用这些测定技术往往是不可能的。

- ① 待测物浓度低于测定方法的检出限。
- ② 样品中存在大量干扰物质。

而采用预分离、富集方法可解决上述问题。通过分离富集，可将待测痕量组分与干扰组分分开，将待测物的浓度提高，降低检出限，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。

二、分离富集方法的评价与选用

一种分离富集方法的优劣，主要以下几个方面进行评价。

1. 待测物回收率，用 R_T 表示

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

式中， Q_T^0 为富集前待测物的量； Q_T 为富集后待测物的量。

痕量分析的回收率达到 90% ~ 110% 即可。研究痕量元素的回收和损失最好的方法是采用放射性示踪技术。在进行富集之前，将待测痕量元素的放射性同位素作为示踪剂加到样品里，随后进行快速、灵敏和高选择性的放射性测量，以对它们的行为进行跟踪。该法的最大优点是所测得的回收值和损失量与污染无关。

若找不到合适的放射性同位素，可采用标准物质、分析过的样品或标准加入法来检验分离富集方法的回收率。但必须注意：检测结果应具有良好的重现性且分离富集过程中的污染可忽略。

2. 富集倍数，用 F 表示

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 的要求主要从以下两个方面考虑。

- ① 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。
- ② 测定方法的灵敏度。检测方法的灵敏度低，要求 F 大。

3. 简单性、快速性并且易与测定步骤连接

如有些被萃取物质是有色化合物，可在有机相中直接用分光光度法测定。

4. 方法

方法的选择性或特效性。

5. 组成

待测痕量组分的玷污和损失小。

第二节 沉淀分离法

沉淀分离法是根据溶度积原理、利用沉淀反应进行分离的方法。在待分离试液中，加入适当的沉淀剂，在一定条件下，使欲测组分沉淀出来，或者将干扰组分析出沉淀，以达到除去干扰的目的。沉淀分离法包括沉淀、共沉淀两种方法。

一、沉淀法

在常量组分的分离中，可采用两种方式。

① 将欲测组分与试样中的其他组分分离，再将沉淀过滤、洗涤、烘干、最后称重，计算其含量，即重量分析法。

② 将干扰组分以微溶化合物的形式沉淀出来与待测组分分离。

但对于痕量组分，采用前一种方式是不可能的。因为（a）要达到沉淀的溶度积，需加入大量的沉淀剂，可能引起副反应（如盐效应等），反而使沉淀的溶解度增大。（b）含量太小，以致无法处理（过滤、称重等）。因此在痕量分析中沉淀法仅可用于常量——痕量组分的分离即除去对测定痕量组分有干扰的样品主要成分。

沉淀条件选择的原理是：使相当量的主要干扰组分沉淀完全，而后继测定的痕量组分不会因为共沉淀而损失或共沉淀的损失可忽略不计。

应用实例

① 在 6 mol/L 硫酸中沉淀硫酸铅，使主要成分铅与痕量的组分 Ag、As、Cd、Cr、Cu 等分离。Karabash 借助于放射性示踪原子证明了这些痕量元素几乎定量地（85% ~ 100%）保留在溶液中，这足以满足痕量分析的要求。

② 分析高纯银中痕量组分时，在 1 mol/L HNO₃ 介质中用氯化银沉淀除去银，使之与 Co、Ni、Cd、Cu 等痕量组分分离，痕量组分得以完全回收。

二、共沉淀法

在含有痕量物质和另一常量物质的溶液里，当常量物质形成沉淀时，痕量物质自溶液转移到固相的现象，称为共沉淀现象。共沉淀现象可以使一些不析出沉淀的痕量组分夹杂于沉淀之中，载带下来，从而为测定它们创造了良好条件。该法在分离和富集痕量组分中用得较多。如：测量水中含量为 1 μg/L 的 Pb，由于浓度低，因此直接测定有困难。若采用共沉淀法富集，可提高 Pb 的浓度。取 1000 ml 水，将其调至微酸性，加入 Hg²⁺，通入 H₂S 气体，使 Hg²⁺ 与 S²⁻ 生成 HgS 沉淀，将 Pb 共沉淀下来，然后用 2 ml 酸将沉淀溶解后测定。此时，Pb 的浓度提高了 500 倍，测定就比较容易了。其中 HgS 称为载体也叫捕集剂。

共沉淀方法的成功与否主要取决于载体的选择。

1. 选择载体所要考虑的因素

① 所生成的沉淀易过滤、易洗涤、易离心。

② 易溶于酸成其他溶剂。

③ 具有大的比表面积（与溶液中痕量组分的接触机会多），表面吸附的效率。

④ 不干扰待测组分进一步的分析过程，或者必须易于除去（如通过灼烧、蒸馏法除去）。

载体可分为无机载体和有机载体两大类。

2. 无机载体分离和富集痕量组分

常用的无机载体有： $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 、 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 硫化物等。

应用实例

① 利用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀分离富集天然水中痕量组分 As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni 等，用 AAS 等测定技术检测。

② 利用 $\text{Mg}(\text{OH})_3$ 共沉淀分离富集水中 Fe、Mn 痕量组分，用 AAS 测定。

3. 有机载体共沉淀分离和富集痕量组分

(1) 有机载体的优点

① 易通过灼烧（灰化）除去，对测定不产生干扰。

② 有机载体一般是非极性或弱极性的物质，表面没有强电场，吸附能力弱，分离的选择性高，分离效果好。

③ 有机试剂分子量大，体积大，可在很稀溶液中共沉淀痕量组分，富集能力强。

(2) 有机载体的种类 有机载体可分为三类。

第一类是动物胶，丹宁，辛可宁及一些碱性染料。在酸性溶液中，这些大分子的胶体溶液其质点带有正电荷，如辛可宁是一种生物碱，含有氨基（ RNH_2 ），氨基质子化后形成带正荷的质点（ RNH_3^+ ）。被共沉淀的组分有硅酸、钨酸、钼酸和钽酸等。在酸性溶液中，这些组分大多以带负电荷的质点存在于溶液中，不易凝聚而形成胶体。当有机载体加入进去后，一方面由于电性中和使胶体凝聚，另一方面又以本身的大分子胶体凝聚时，把 H_2WO_4 定量共沉淀下来。

第二类是可形成正盐的载体。甲基紫、甲基蓝属于这类载体，它们在水中带正电荷。某些金属离子能与中性络合剂或阴离子配位形成稳定的络阴离子，这种络阴离子能与带有相反电荷的有机载体生成难溶性正盐而沉淀下来。例如在 $0.5 \sim 1 \text{ mol/L}$ HCl 介质中， In^{3+} 生成 InCl_4^- ，溶液中加入带甲基紫后， InCl_4^- 与溶液中带正电荷的甲基紫生成难溶性正盐而被沉淀出来。该方法可将 20 L 水中 $1 \mu\text{g}$ 的 In 共沉淀下来，富集倍数相当高。

第三类是惰性载体即本身不参加反应的载体。采用这类载体时，需使欲分离富集的痕量组分先形成螯合物，这些螯合物可以是不溶于水的，也可以是水溶性的（若是水溶性的在共沉淀时需加入憎水性有机阳离子），它们可随着加入的惰性载体析出时被共沉淀下来。如海水中痕量 Ag、Au、Co、Fe、Mn、Ni、V、Zn 等离子的共沉淀富集通常用这类载体。将 8-羟基喹啉与海水中上述离子形成疏水性的螯合物，当溶液中加入酚酞的酒精溶液时，酚酞不溶于水，析出沉淀，这些离子的螯合物被酚酞的析出所诱导，被一起共沉淀下来，形成固溶体。这种类型的共沉淀现象，在形式上相似于溶剂萃取，只是把液相换成成为固体，也有人称之为“固体萃取”共沉淀法。金属的 8-羟基喹啉螯合物在酚酞中有较大的溶解度，酚酞在这里起到了类似萃取的作用。8-羟基喹啉可与 20 多个元素如 Fe、Co、Ni、Mn、Zn、Cu、Pb、Cd、Hg、Bi、Sb、Mo、V、W、Ga、Ag、Pt 等形成螯合物而被共沉淀下来，用少量盐酸将沉淀溶解后，即可用原子吸收光谱测量，回收率可达 93%～98%。

4. 共沉淀法的特点

共沉淀法的优点是：(a) 操作简单，易于掌握，适用于大批量试样分析；(b) 富集倍数高，可达 10^3 ，广泛用于水环境体系（淡水、海水、废水等）中含量为 $\mu\text{g/L}$ 级以下的重金属的富集。缺点是需要过滤，洗涤等操作，比较费时。

第三节 液-液萃取法

液-液萃取也叫溶剂萃取是某种化合物以一个液相转移到互不相溶的另一个液相的过程。

通常所用的液-液萃取体系一相是水，另一相是一种合适的有机溶剂，利用与水不相溶的有机溶剂同试液一起振荡，一些组分进入有机相，另一些组分仍留在水相中，从而达到分离的目的。

在痕量分析中，液-液萃取应用于以下两个方面。

① 萃取基体，让痕量组分留于水相中，将主体成分与待测痕量组分分离。

② 将待测痕量组分从大体积水相萃取到小体积的有机相中，分离和富集痕量组分。

一、萃取的基本原理

1. 萃取过程的本质

(1) 物质的亲水性和疏水性 物质的亲水性表现在易溶于水，而难溶于有机溶剂；疏水性表现在易溶于有机溶剂，而难溶于水。物质亲水性强弱的规律：

a. 大多数无机离子都是亲水的。

b. 含亲水基团越多，亲水性越强。常见的亲水基团有—OH、—SO₃H、—NH₂、—NH、—NO₂等。

c. 疏水基团越多，分子量愈大，疏水性愈强，常见的疏水基团有烷基如—CH₃、—C₂H₅等，芳香基如苯基、萘基等。

醇、醛、酮和羧酸等（含有氧原子的基团），由于氧原子的电负性强，可与水分子中的氢原子形成氢键，所以分子量不大的醇、醛、酮和羧酸可溶于水。

(2) 萃取过程的本质 在无机物分析中，被测定的元素大多数以两种状态存在于水溶液中。

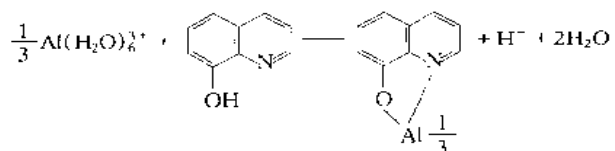
a. 水化阳离子状态如 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 、 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 。

b. 络阴离子状态如 FeCl_4^- 、 GaCl_4^- 、 HgBr_4^{2-} 。

这两种状态都是相应的无机盐类溶于水后发生电离作用产生的。

由于大多数无机盐类都是亲水的，因此如果要把无机盐类萃取出来，必须设法将它们的亲水性转化为疏水性，才能使它们在有机溶剂中有较大的溶解度，以便达到萃取分离的目的。因此，萃取过程的本质，可以简单地理解为物质由亲水性总是水性的转化^[1]。如 8-羟基喹啉-（氯仿）萃取 Al^{3+} 的过程。

Al 在水溶液中以水合离子 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 形式存在并且是亲水的。要把它转变为疏水的，必须中和其电荷，并用疏水基团取代配位水分子，生成疏水性的易溶于有机溶剂的化合物，从而达到萃取分离的目的。加入 8-羟基喹啉后，在一定酸度条件下 8-羟基喹啉与 Al^{3+} 生成螯合物，其反应如下：



该螯合物在水中的溶解度很小，而在 CHCl_3 或苯中的溶解度大，因此，可用氯仿或苯溶剂进行萃取。

其中 8-羟基喹啉叫做萃取剂，指与亲水性物质发生化学反应生成可被萃取的疏水性物质的试剂；构成有机相的不与水相混的液体（如 CHCl_3 ）叫萃取溶剂。有的有机溶剂既是萃取剂，又是萃取溶剂如乙醚、乙酰丙酮等。

既然创造一定的条件，就可以使物质由亲水性向疏水性转化，同样地，创造另一个条

件，就可以使物质由疏水性向亲水性转化。例如：在上述例子中，于 CHCl_3 萃取液中加入盐酸，当溶液中盐酸浓度达到 $0.5 \sim 1 \text{ mol/L}$ 时，8-羟基喹啉- Al^{3+} 螯合物就离解为 Al^{3+} 和 8-羟基喹啉，一旦 Al^{3+} 脱离了螯合物，立即恢复其亲水性本质，又转移至水溶液中，这一过程称为“反萃取”。

2. 分配定律

分配定律是描述物质在两种实质上互不相溶的溶剂中分配的一般原理。其定义为，如果溶质在有机相和水相中具有同样的分子量（分子状态相同），则在一定温度下，溶质在两个互不相溶的溶剂中的分配达到平衡时，两相溶质浓度之比为—常数。这一常数称为分配系数，用 K_D 表示。

当仅有某一溶质 M 同时溶于两种不相溶的溶剂时（水，有机相），如果 M 在两相间分配的平衡浓度分别为 $[M]_{\text{水}}$ 、 $[M]_{\text{有}}$ ，根据分配定律， $[M]_{\text{水}}$ 、 $[M]_{\text{有}}$ 之间的关系可用如下方程式表示。

$$[M]_{\text{水}} \rightleftharpoons [M]_{\text{有}}$$

$$K_D = \frac{[M]_{\text{有}}}{[M]_{\text{水}}}$$

该方程式的适用条件是：(a) 溶质的浓度较低，否则，必须考虑离子强度的影响，式中溶质的浓度需以活度来表示。(b) 溶质在两相中的化学形态相同，不发生进一步缔合、溶介等副反应。

在较简单的情况下， K_D 近似等于溶质在两相的溶解度之比。

3. 分配比

由于待萃取的组分往往在两相中（或者在某一相中）存在副反应，例如水相中可能发生离解、络合作用等，有机相中可能发生聚合作用等，不满足分配定律的适用条件。因此采用一个新的参数——分配比来描述溶质在两相中的分配。分配比的定义为，溶质在有机相中的各种存在形态的总浓度 $c_{\text{有}}$ 与水相中各种形态的总浓度 $c_{\text{水}}$ 之比，用 D 表示。

$$D = \frac{c_{\text{有}}}{c_{\text{水}}}$$

D 值愈大，表示被萃取物质转入有机相的数量愈多（当两相体积相等时），萃取就愈完全。在萃取分离中，一般要求分配比在 10 以上。

4. 萃取百分率

萃取百分率用来定量描述萃取的完全程度。其定义为，被萃取物质在有机相中的总量在被萃取物质总量中的百分比，用 E 表示。

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

E 与分配比的关系

$$E = \frac{c_{\text{有}} V_{\text{有}}}{c_{\text{有}} V_{\text{有}} + c_{\text{水}} V_{\text{水}}} \times 100\%$$

$$= \frac{\frac{c_{\text{有}}}{c_{\text{水}}} \frac{V_{\text{有}}}{V_{\text{水}}}}{\frac{c_{\text{有}}}{c_{\text{水}}} \frac{V_{\text{有}}}{V_{\text{水}}} + 1} \times 100\%$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\frac{c_{\text{有}}}{c_{\text{水}} + \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}}}{D + \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}} \times 100\% \\
 &= \frac{D}{D + \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}} \times 100\%
 \end{aligned}$$

当用等体积萃取时 ($V_{\text{水}} = V_{\text{有}}$)

$$E = \frac{D}{1 + D} \times 100\%$$

若要求 E 大于 90%，则 D 必须大于 9。增加萃取的次数，可提高萃取效率，但将增大萃取操作的工作量，在很多情况下是不现实的。

5. 分离系数

用萃取法分离两种物质时，分离系数用来表示它们的分离效果。其定义为：两种溶质在有机相和水相中的分配比之比，用 β 来表示。

如果在同一体系中有两种溶质 A 和 B，它们的分配比分别为 D_A 和 D_B ，分离系数即可用下式表达：

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} = \frac{\frac{[A]_{\text{有}}}{[A]_{\text{水}}}}{\frac{[B]_{\text{有}}}{[B]_{\text{水}}}} = \frac{[A]_{\text{有}}}{[A]_{\text{水}}} \cdot \frac{[B]_{\text{水}}}{[B]_{\text{有}}}$$

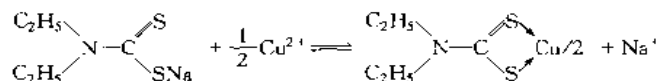
β 越大，表示分离得越完全，即萃取的选择性越高。在痕量组分的分离富集中，希望 β 越大越好；同时， D_A 不要太小，因为若 D_A 太小，意味着需要大量的有机溶剂才能把显著量的该物质萃取到有机相中。

二、环境分析中常用的萃取体系

1. 螯合萃取体系

这类萃取体系是利用金属离子与螯合剂形成疏水性的螯合物后被萃取到有机相，广泛用于金属阳离子的萃取。

金属阳离子在水溶液中与水分子配位以水合离子形式存在如 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 、 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 等。螯合剂可中和其电荷，并用疏水基团取代与金属阳离子配位的水分子。如铜试剂与 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 生成疏水性的螯合物，其反应如下：



加入适当的有机试剂(如 CHCl_3)振荡，螯合物被萃取到有机相中。但是，并不是所有的螯合剂都可以进行螯合萃取。例如 EDTA、1,10-二氮杂菲均为螯合剂，但它们与金属离子反应生成的是亲水性带电荷的络离子，不便于有机溶剂萃取。这种螯合剂可作为萃取分离中的掩蔽剂。

螯合萃取体系可用于天然水，废水以及其他水样中含量为 $\mu\text{g/L}$ 或 ng/L 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、原子吸收光谱法等其他方法检测。如用双硫脲-氯仿萃取水中痕量 Ag、Cd、Ni、Pb 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 Co、Cr、Cu 等元素。

2. 离子缔合物萃取体系

阳离子和阴离子通过较强的静电引力相结合形成的化合物叫离子缔合物。在这类萃取体系中，被萃取物质是一种疏水性的离子缔合物，可用有机溶剂萃取。许多金属阳离子如 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 、金属的络阴离子如 FeCl_4^- 、 GaCl_4^- 以及某些酸根离子如 ClO_4^- 都能形成可被萃取的离子缔合物。离子的体积越大，电荷越高，越容易形成疏水性的离子缔合物。

(1) 金属阳离子的萃取 原理为先使水合金属阳离子与适当的有机络合剂作用，生成没有配位水分子或很少配位水分子的络阳离子。然后与大体积的阴离子缔合，即可生成疏水性的离子缔合物。例如 Cu^+ 与 2,2'-双喹啉 (Bq) 生成 $\text{Cu}(\text{Bq})_2^+$ 络阳离子，它与 Cl^- 、 ClO_4^- 等阴离子生成疏水性的离子缔合物 $[\text{Cu}(\text{Bq})_2^+ \cdot \text{Cl}^-]$ ，用异戊醇进行萃取比色。萃取前，先用盐酸羟胺将 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ ，这个方法的选择性很高，1000 倍的 Al、As、Ca、Cd、Fe(III)、Fe(II)、Mg、Ni、Mn、等元素不干扰。

(2) 金属络阴离子或无机酸根离子的萃取

① 利用一种大分子量的有机阳离子，与金属阴离子或无机酸根离子生成一种疏水性的离子缔合物，用惰性溶剂萃取。

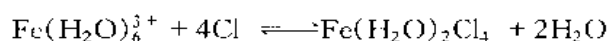
例：在 0.1~1.0 mol/L HCl 溶液中 Tl^{3+} 与溶液中的 Cl^- 生成 TlCl_4^- 络阴离子，加入甲基紫时，甲基紫在溶液中以阳离子形式存在，它与 TlCl_4^- 作用，生成不带电荷的离子缔合物，用甲苯萃取出来。 MnO_4^- 可与氯化四苯砷 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+ \text{Cl}^-$ 生成 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+ \cdot \text{MnO}_4^-]$ 缔合物，用 CHCl_3 萃取出来。 $\text{MnO}_4^- + (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+ \text{Cl}^- \longrightarrow [(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+ \text{MnO}_4^-]$ 。

类似的还有 ReO_4^- 、 ClO_4^- 、 IO_4^- 等。

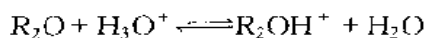
② 形成锌盐而被萃取。直接采用含氧的活性溶剂如乙醚、乙酸、乙脂、甲基异丁酮等。因为这些溶剂含有能够与 H^+ 或其他阳离子生成配位键能力的基团。因此，这些溶剂可直接参加萃取反应，又可以作为萃取溶剂。

例：在浓酸中，用乙醚萃取 FeCl_3

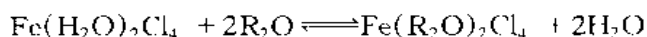
在浓酸中， FeCl_3 形成水合氯铁阴离子；



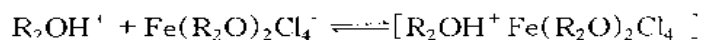
乙醚（以 R_2O 代表）在浓酸溶液中生成铎离子；



$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$ 转化为溶剂化合物（水分子为乙醚所代替）



生成可被萃取的铎盐（离子缔合物）



三、萃取条件的选择

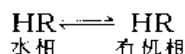
1. 螯合物萃取体系萃取条件的选择

螯合物萃取体系萃取条件的选择，主要考虑以下几个方面。

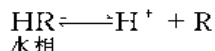
(1) 螯合剂 在选择螯合剂时，要考虑 3 点：(a) 与待测痕量金属离子生成螯合物的稳定性。螯合物的稳定常数 ($K_{\text{稳}}$) 越大，萃取效率越高。(b) 螯合剂的分配比小。螯合剂的分配比愈小，在水相中的浓度愈大，愈易与金属离子形成螯合物。螯合剂通常为弱酸性物质，因而，电离常数大的螯合剂，分配比小，易溶于水。(c) 螯合剂与金属离子所形成的螯

合物的分配比大。螯合物的分配比愈大，萃取效率愈高。

(2) 酸度 整合剂一般为弱酸性物质(用 HR 表示)，与金属离子反应时，可放出 H^+ 。HR 在两相中的分配如下：



在水相中，HR 进一步电离



可见，溶液的酸度小，络合剂的分配比就小，有利于与金属离子形成螯合物。但溶液的酸度不可低至金属离子水解或引起其他干扰。最适宜的酸度可通过绘制 E 与 pH 值的关系曲线即萃取酸度曲线确定。

(3) 萃取溶剂 在选择萃取溶剂时，主要考虑金属螯合物在该溶剂中有较大的溶解度。可以根据螯合物的结构，选择结构相似的溶剂。例如，含烷基的螯合物可用卤代烃(如 CCl_4 、 $CHCl_3$ 等)作萃取溶剂；含芳香基的螯合物可用芳香烃(如苯、甲苯)作萃取溶剂。

2. 离子缔合物萃取体系萃取条件的选择

(1) 萃取溶剂的选择 锌盐类型的离子缔合萃取体系，要求使用含氧有机溶剂。因为它们可与水相中 H^+ 作用，形成锌离子，例如，乙醚(R_2O)在水相中与 H^+ 作用生成 R_2OH^+ 。含氧有机溶剂形成锌盐的能力为醚(R_2OH) < 醇(ROH) < 酯($RCOR'$) < 酮($RCOR'$)。所选用的萃取溶剂形成锌盐的能力越强，萃取效率越高。例如以 6 mol/L HCl 介质中萃取 Fe^{3+} ，选用不同的萃取溶剂乙醚、乙酸乙酯、甲基异丁酮时，所形成的离子缔合物(锌盐)的分配系数分别为 100、1000、9000。

(2) 酸度的选择 离子缔合物萃取体系对于酸度的要求是应能够保证离子缔合物的充分形成。

(3) 盐析剂的应用 在离子缔合萃取体系中，当溶液中加入某些与被萃取化合物具有相同阴离子的盐类或酸后，可以提高萃取效率，这种作用称为“盐析作用”，加入的盐类称“盐析剂”，一般都是电解质。例如用甲基异丁酮萃取 $UO_2(NO_3)_2$ 时，由于加入了 $Mg(NO_3)_2$ 或 $NaNO_3$ ，显著提高了萃取铀的分配比。

盐析剂能够提高萃取效率的原因是 (a) 使被萃取物中某种阴离子的浓度增加，产生同离子效应，有利于萃取平衡向发生萃取作用的方向进行。(b) 盐析剂为电解质，且加入的浓度较大，因而使水分子活度减小，降低了被萃取物质与水结合的能力，增加了其进入有机相的趋势，从而提高了萃取效率。(c) 高浓度的电解质使水的介电常数降低，有利于离子缔合物的形成。一般地说，离子的价态越高，半径越大，其盐析作用越强。

四、提高萃取选择性的途径

在以上两种萃取体系中，均可以通过控制酸度、使用掩蔽剂提高萃取的选择性。

1. 控制酸度

图 3-1^[2]是部分金属的二苯硫脲螯合物在 CCl_4 中被萃取的萃取酸度曲线。以图中可看出，控制酸度，可以选择性地萃取一种离子或连续萃取几种离子，使之与干扰离子分离。如在含有 Hg^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的溶液中，用二苯硫脲- CCl_4 萃取 Hg^{2+} ，若控制溶液的 pH=1，则 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 不被萃取；若要萃取 Pb^{2+} ，可先将溶液的 pH 调至 4~5，将 Hg^{2+} 、 Bi^{3+} 先萃取除去，再将 pH 值调至 9~10，将 Pb^{2+} 萃取出来。

又如在 HBr 溶液中用乙醚萃取 Ti^{3+} 时(该体系为离子缔合物萃取体系)，若酸度太低，

就不能形成稳定的 $R_2OH^+ \cdot TiBr_4^-$ 络合物。当 HBr 的浓度大于 0.5 mol/L 时, Ti^{3+} 的萃取率

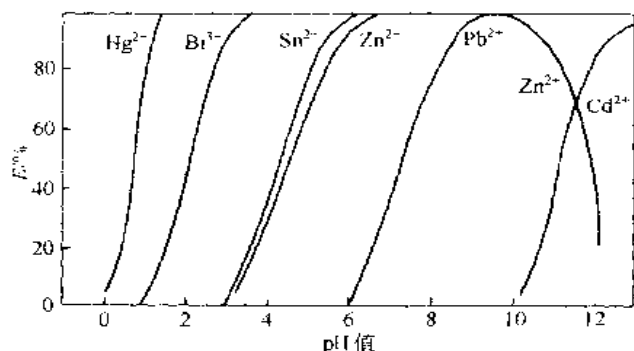


图 3-1 二苯硫脲- CCl_4 萃取几种金属离子的萃取酸度曲线

达 99.9% 以上。但若 HBr 的浓度太大, 则共存的 In^{3+} 也将被萃取, 因此通常在 1M HBr 溶液中用乙醚萃取 Ti^{3+} , 使之与 In^{3+} 、 Fe^{3+} 分离。

2. 使用掩蔽剂

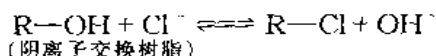
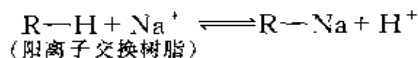
采用掩蔽剂是提高萃取选择性的另外一个途径。图 3-1 中可见, 当 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 共存时, 在 Pb^{2+} 最适宜萃取酸度下, 用二苯硫脲- CCl_4 萃取分离 Pb^{2+} , Zn^{2+} 会产生干扰。若加入 KCN 可将 Zn^{2+} 掩蔽起来, KCN 与 Zn^{2+} 生成亲水的络离子 $[Zn(CN)_4]^{2-}$, 且该络离子较二苯硫脲与

Zn^{2+} 生成的螯合物更加稳定, 因而使 Zn^{2+} 留在水相中, 不干扰 Pb^{2+} 的萃取。又如在 6 mol/L HCl 溶液中用罗丹明 B-苯-乙醚萃取比色法测定 Ga^{3+} 时, Fe^{3+} 有干扰, 于溶液中加入 $TiCl_3$ 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 后, 即可消除其干扰。

液-液萃取法具有简便、快速, 分离效果好的优点。缺点是: 大批量操作时, 工作量大; 大多数萃取溶剂易挥发、有毒, 污染环境, 危害人体健康, 而且易燃且价格昂贵。目前正逐渐被新的萃取方法所替代。但作为一种经典的萃取方法仍然被作为标准方法检验新方法的可靠性。

第四节 离子交换分离法

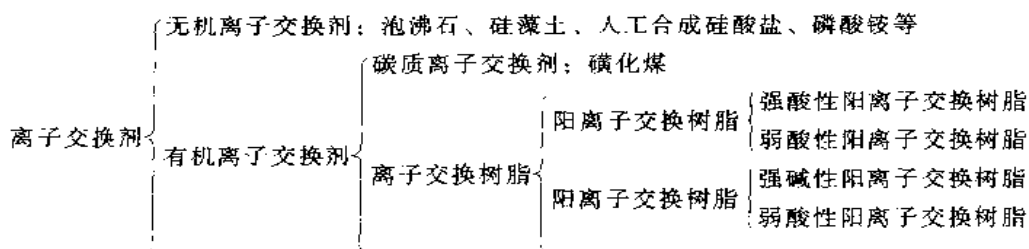
所谓离子交换就是离子交换剂中的可被交换离子与试液中带相同电荷的离子间的交换作用。例如:



利用这种离子交换进行元素间分离的方法称为离子交换分离法。离子交换分离法是现代分析化学中重要的化学分离技术之一。

一、离子交换剂的分类

主要离子交换剂的分类如下:



本节仅介绍在痕量分析中用得最多的以离子交换树脂作为离子交换剂的离子交换分离法。

二、离子交换树脂的性质

离子交换树脂是一种具有高分子量的有机聚合物，具有下列特性。

① 化学稳定性好。不溶解于水、酸碱与某些有机溶剂、氧化剂及其他化学试剂基本上不发生作用。

② 热稳定性较好（但不能耐高温及辐射）。

③ 可在水中溶胀。

④ 具有三度空间的网状结构，在网状结构的骨架中均匀分布着许多可以电离和被交换的活泼基团。常用的活泼基团有： SO_3H （磺酸基）、 COOH （羧基）、 $\text{R}-\text{NH}$ （仲胺基）、 $\text{R}-\text{NOH}$ （胺基）等。

三、离子交换树脂的交换能力及选择性

离子交换树脂的交换能力及选择性由其活泼基团和网状骨架决定。活泼基团越多，交换能力越强；网状骨架的网眼密度不同，交换反应的选择性不同。具体可用以下两个参数说明。

（1）交联度 树脂的网眼由交联剂形成，在树脂骨架中，含有交联剂的重量百分比称为交联度。如聚苯乙烯型树脂，由 90 份苯乙烯加 10 份二乙烯苯共聚合得到，交联度即为 10%。离子交换树脂的交联度大，其网眼就小，离子交换的选择性好，但交换反应速度慢。

（2）交换容量 交换容量用于描述离子交换树脂交换能力的大小，其定义为，每克干树脂（或每毫升溶胀后树脂）所能交换的离子的毫摩尔数。交换容量可通过测定求得，如对于 $\text{R}-\text{H}$ （阳离子）交换树脂，测定方法如下。

称 1 g 干燥的树脂加 100 ml, 0.1000 mol/L NaOH 放置过夜，移取上层清液 25 ml，用 0.1 mol/L HCl 标准溶液滴定。根据所消耗的 HCl 体积，按下式可计算出离子交换树脂的交换容量：

$$\text{交换容量} = \frac{(c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}})_4}{\text{干燥树脂量 (g)}}$$

式中， c_{NaOH} 、 c_{HCl} 分别为 NaOH、HCl 摩尔浓度； V_{NaOH} 、 V_{HCl} 分别为 NaOH、HCl 的体积(ml)。

交换容量的大小取决于离子交换树脂网状结构内所含有的活泼基团的数目，活泼基团数目愈多，交换容量愈大。

四、离子交换理论

以离子交换树脂作为离子交换剂的离子交换分离法是利用阳离子交换树脂只能交换阳离子，阴离子交换树脂只能交换阴离子这一现象，将带不同电荷的阴、阳离子分离。用于解释这一现象的理论称为道南（Danan）膜平衡理论，1911 年由 Danan 提出。

1. Danan 膜平衡理论的假定

将离子交换树脂看做具有弹性的凝胶，它能吸收水及其他溶剂而溶胀，溶胀后的离子交换树脂内部，把它看成是一滴浓的电解质溶液。在树脂颗粒和外界溶液的界面看做有一个半透膜，在膜的一边为树脂相，另一边为外界液相，树脂网状结构上的固定离子（ R' 或 R^- ）不能透过这个膜，而活泼基团电离出来的离子则可和外界溶液中的离子一样，可以通过这个膜相互扩散。

2. 扩散平衡时的情况[以钠式磺酸基阳离子（ $\text{R}-\text{SO}_3-\text{Na}^+$ ）浸入 NaCl 溶液为例]

由外界溶液到树脂相内的透过速度为：

$$V_1 = K[\text{Na}^+]_{\text{外}}[\text{Cl}^-]_{\text{外}}$$

由树脂相到外界溶液的透过速度为：

$$V_2 = K[\text{Na}^+]_{\text{内}}[\text{Cl}^-]_{\text{内}}$$

扩散平衡时

$$V_1 = V_2$$

因此， $[\text{Na}^+]_{\text{内}}[\text{Cl}^-]_{\text{内}} = [\text{Na}^+]_{\text{外}}[\text{Cl}^-]_{\text{外}}$

由于膜两边的电荷必呈中性，即

$$[\text{Na}^+]_{\text{外}} = [\text{Cl}^-]_{\text{外}}$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{内}} = [\text{Cl}^-]_{\text{内}} + [\text{R}^-]_{\text{内}}$$

因此

$$[\text{Cl}^-]_{\text{内}}^2 = [\text{Na}^+]_{\text{内}}[\text{Cl}^-]_{\text{内}}$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{内}} > [\text{Cl}^-]_{\text{内}}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{外}} > [\text{Cl}^-]_{\text{内}}$$

由此可见，到达平衡后，由于树脂内固定阴离子（R⁻）的排斥作用，外界溶液中Cl⁻的浓度将大于树脂相中Cl⁻的浓度。显然，对于一个交换容量大（即树脂中固定离子的浓度大）的树脂来讲，在一个浓度较低的电解质溶液中，溶液中与树脂内固定离子电荷相同的离子很难扩散到树脂中。

五、柱上离子交换分离法

离子交换分离法主要采用柱上离子交换的方式。即将处理好的树脂填充到交换柱中。

1. 装置（见图 3-2）

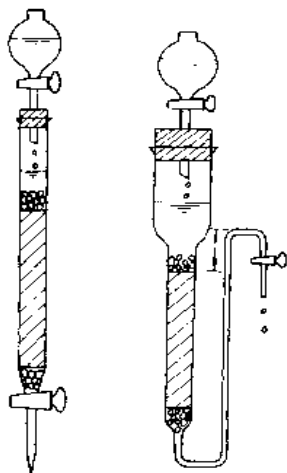


图 3-2 柱上离子交换分离法装置

2. 柱上操作

柱上操作通常包括交换、洗涤、洗脱、树脂再生 4 个步骤。将待分离的溶液按规定的流速，流经交换柱进行交换；交换完毕后，进行洗涤，除去残留在交换柱中的试液和树脂上被交换下来的离子；再用适当的洗脱剂，按规定流速，将交换到树脂上的离子洗脱下来；然后使交换柱上的树脂恢复交换前的形式（再生）。洗脱的过程有时也是再生的过程，如阴离子交换树脂和试液中阳离子交换后用 HCl 洗脱的过程。但有时不是，如采用络合剂洗脱时。

3. 交换顺序

离子交换树脂对于离子的交换顺序取决于它对离子的亲和力。亲和力越大的离子，越先被交换。离子亲和力大小的规律为：

不同价态的离子，高价离子的亲和力大于低价离子亲和力。如 $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Th}^{4+}$ 。

价态相同，水化离子半径小（离子半径大）的离子亲和力大，即亲和力随原子序数的增大而增大。如： $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ 。但稀土元素例外，由于镧系收缩的缘故导致稀土元素的亲和力随原子序数的增大反而降低。如： $\text{Lu}^{3+} < \text{Yb}^{3+} < \text{Tm}^{3+}$ 。

4. 始漏点和始漏量

本来应该被交换到柱上去的离子，此时开始从柱下漏出来了（流出液内开始出现了未被交换的离子），我们称交换过程达到了“始漏点”。

达到始漏点时,被交换到柱上的离子的毫摩尔数叫做“始漏量”。始漏量是柱上的树脂实际上能交换离子的最大量。始漏量小于总交换量(总交换量等于树脂质量乘以交换容量),它受温度、流速、柱形状的影响。

5. 洗脱曲线

离子交换分离法的洗脱过程可用洗脱曲线图 3-3 来描述。

例如阳离子被交换到柱上后,用盐酸淋洗,洗出液中逐渐出现金属离子,其浓度逐渐增加,最后又逐渐减少,直至金属离子全部被洗脱,洗出液中找不到金属离子为止。图 3-3 中 A 的那一块面积,为交换柱上洗脱下来的该离子的总量,若将洗出液中有该离子的那部分全部收集起来(即接取 $V_1 - V_2$ 这一段流出液),可测定出该离子的含量。

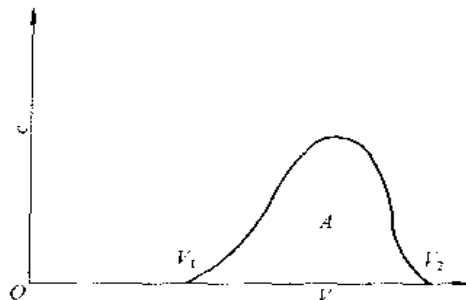


图 3-3 离子交换分离法的洗脱曲线

六、离子交换分离法在痕量分析中的应用

(1) 除去干扰组分,将其与待测痕量组分分离。

① 将阴、阳离子分离

例如,当一种痕量阴离子被测定时,如果试样中某些共存的阳离子测定有干扰,一般只要将试液通过 H^+ 式的强酸性阳离子交换树脂,所有的阳离子都会定量地交换到树脂上,并把树脂上的 H^+ 交换下来,而所有的阴离子都会以相应酸流下来。

当测定某一阳离子而受到阴离子的干扰时,为了消除干扰,将试液通过阴离子交换树脂,可除去阴离子。阴离子交换树脂一般使用 Cl^- 或 NO_3^- 式,因为使用 OH^- 式的阳离子在柱内可产生水解。

② 将某些阳离子与另外一些能够生成络阴离子的阳离子分离。

例如,测定纯中痕量 Pb 、 Cu 、 Zn 、 Fe 时,大量产生干扰,将基体转化为 $BrBr_4$,通过阳离子交换树脂, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 均被交换到树脂上,而 $BrBr_4$ 则仍随溶液而流出。

(2) 富集痕量组分 将大体积样品溶液中的痕量组分交换到树脂上,然后用少量淋洗液将交换到树脂上的痕量组分从柱上淋洗下来,从而提高了痕量组分的相对浓度。如测定水中痕量的 Cu 、 Pb 、 Cd 、 Cr 时,可将 2 L 左右湖水以大约 5 L 时的流速通过装有强酸性阳离子交换树脂的交换柱上,然后用 100 ml, 2.5 mol/L HCl 溶液从阳离子交换柱上把阳离子洗脱下来,这样可使痕量元素的浓度提高 20 倍。

第五节 离子色谱法

色谱法分离的原理是使混合物中各组分在两相间分配,其中一相是不动的,称为固定相;另一相推动混物流过固定相,称为流动相。在同一推动力作用下,不同组分在固定相中的滞留时间有长有短(由于各组分的性质结构不同,与固定相作用的强弱有差异),从而按不同的次序从固定相中流出,使不同组分得到分离。流动相为气体的称气相色谱;流动相为液体的称液相色谱。

离子色谱(IC)是 20 世纪 70 年代发展起来的一项将分离和分析结合在一起的新的液相色谱技术,其固定相为离子交换树脂。离子色谱最早的一篇论文是 Small 等 1975 年发表的,

题目为，应用电导检测器的新颖离子交换色谱法。中国于 1981 年开始引进离子色谱仪，进行应用研究。

根据分离分式的不同，离子色谱可分为高效离子色谱（HPIC）、高效离子排斥色谱（HPEC）、流动相离子色谱（MPIC）。3 种分离方式各基于不同的分离机理。

高效离子色谱是离子色谱的主要分离方式，是在经典的离子交换色谱法基础上发展起来的。

一、经典离子交换色谱法

离子交换分离法用于带不同电荷的离子间的分离，而离子交换色谱法用于带相同电荷的离子间的分离（如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 等）。它是根据离子交换树脂对不同的离子具有不同的亲和力而进行元素间分离。

1. 分离过程

将欲分离的离子全部交换到离子交换树脂上，根据树脂对它们的亲和力不同，选用适当的淋洗剂，将它们逐个洗出而互相分离。

如用阳离子交换树脂将阳离子（如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等）交换到离子交换树脂上去，再选用适当的淋洗剂，将它们逐个洗出而互相分离。

2. 淋洗曲线

用稀盐酸洗脱时，由于树脂对 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 的亲和力是 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ ，因此 Li^+ 先被洗脱，然后是 Na^+ ，最后是 K^+ 。淋洗曲线见图 3-4。

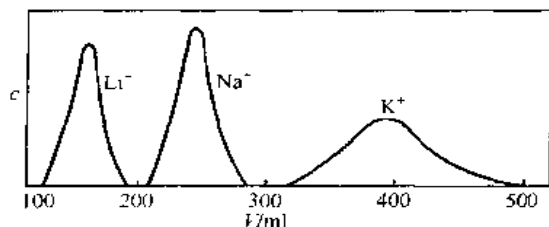


图 3-4 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 的洗脱曲线

从交换柱中流出的淋洗液，是以一定的体积 1 份接 1 份收集在容器中，也可用分部接液器进行收集，然后对收集的溶液进行检测。在经典离子交换色谱中通常采用非连续的手工操作方式对每一馏分进行检测。

3. 离子交换的分配系数（ K_d ）和元素间的分离系数（ α ）

（1）分配系数（ K_d ） 分配系数用于说明某一组分在两相的分配情况，其定义为，每一种组分在两相的分配达到平衡状态时在两相之间的浓度比，用 K_d 表示。

$$K_d = \frac{c_s}{c_M}$$

式中， c_s 为溶质在固定相中的浓度； c_M 为溶质在流动相中的浓度。

K_d 值越大，说明该组分在固定相中浓度分配越大，与离子交换剂的亲和力越强，愈难以从柱上洗脱下来。

（2）分离系数（ α ） 分离系数为两种离子的分配系数之比，用 α 表示。即 $\alpha = \frac{K_{d1}}{K_{d2}}$ 。

分离系数可衡量不同离子间的分离效果。两种离子在所制定的工作条件下，能否达到定量分离的目的，主要看它们之间亲和力的差别，即 K_d 的差别。 K_{d1} 和 K_{d2} 差别越大，说明两种离子分离效果越好。

4. 提高分离效果的途径

（1）降低树脂粒度 树脂颗粒小，离子在树脂内的扩散传质速度快，易达到离子交换平

衡，流动相流速对分离效果影响小；若树脂粒度大，离子在树脂内扩散传质速度较慢，当流动相的流速增大时，理论塔板高度增大，色谱区带扩张加强，分离效果差。

(2) 增加柱高 增加柱高可使理论塔板数增大，分离效果好。但增加柱高的前提是柱内树脂要填充均匀，若不均匀，谱带宽度变大，反而对分离不利。离子交换色谱所用的交换柱比离子交换分离法长，树脂需填充得更加均匀。

(3) 控制洗脱时的最佳流速 流动相流速的选择必须与树脂的性能、粒度及淋洗剂的性质等综合考虑（如所用树脂粒度小时，可增加流速），最佳流速条件由实验确定。

(4) 淋洗剂的选用 淋洗剂的性质和浓度是离子交换色谱分离极为重要的影响因素。当其他条件不变时，不同的淋洗剂以及同一淋洗剂的浓度不同均可使被分离组分的谱峰、相邻两组分的分辨率和洗脱时间发生变化。为了提高分离效果和分离速度，可采用梯度淋洗和络合淋洗。

① 梯度淋洗。当分离某些元素时，若得到的淋洗曲线中，相邻两组分的间隔太大，消耗的淋洗液较多，需要的洗脱时间也很长，可采用梯度淋洗的方法。

a. 浓度梯度淋洗。用两种或两种以上浓度的同一种淋洗剂顺序地分别洗脱。

例如，分离 Na^+ 和 K^+ 时，先用 0.1 mol/L HCl 溶液将 Na^+ 从色谱柱上定量洗脱后，就改用 1 mol/L 或 2 mol/L 的 HCl 溶液洗脱 K^+ ，这样可把 K^+ 很快洗下来。

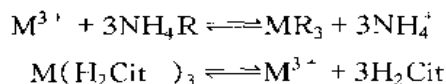
b. 酸度梯度淋洗法。在洗脱过程中逐渐改变淋洗剂的 pH 值，在色谱柱中形成 pH 值梯度，一般常采用 pH 值逐渐升高的方法进行梯度淋洗。

例：若用 pH 值为 3.83 的 0.1 mol/L 的 α -羟基异丁酸作淋洗剂分离 Lu-Yb-Tm 需 23 h 进行洗脱分离，如果改用酸度梯度洗脱分离可缩短到 $13 \text{ h}^{[1]}$ 。

这是因为 pH 值的逐渐升高， α -羟基异丁酸的离解逐渐增大，洗脱稀土元素的能力不断增强，色谱峰宽减小，缩短了洗脱分离时间。

② 络合淋洗。络合淋洗常用于性质非常相似的元素间的分离。如稀土元素，它们对离子交换树脂的亲和力差别很小，各对相邻稀土元素之间的分离系数都几乎接近 1 ，因此仅仅依赖各稀土离子对交换树脂亲和力的差异，采用上述各种提高分离效果的措施，对稀土元素是分离不开的。而采用络合淋洗，可将各稀土元素分离。

在络合淋洗中，淋洗过程的交换反应可用如下方程式表示以柠檬酸（用 H_3Cit 表示）为例：



式中， M^{3+} 代表稀土离子， NH_4R 表示 NH_4^+ 型树脂。

$$K_d = \frac{\text{MR}_3}{\text{M}(\text{H}_2\text{Cit})_3} = \frac{K_{\text{交换}} K_{\text{络合}}}{K_1^3} \frac{[\text{NH}_4\text{R}]^3 [\text{H}^+]^3}{[\text{NH}_4^+]^3 [\text{H}_3\text{Cit}]^3}$$

式中， $K_{\text{交换}}$ 为交换反应平衡常数； $K_{\text{络合}}$ 为络合物不稳定常数； K_1 为柠檬酸的第一级离解常数。

在络合淋洗中，相邻两稀土元素 M_1 和 M_2 的分离系数可用下式表示：

$$\alpha = \frac{K_d^{\text{M}_1}}{K_d^{\text{M}_2}} = \frac{K_{\text{交换}}^{\text{M}_1}}{K_{\text{交换}}^{\text{M}_2}} \cdot \frac{K_{\text{络合}}^{\text{M}_1}}{K_{\text{络合}}^{\text{M}_2}}$$

由于相邻两稀土元素对离子交换树脂的亲和力差别很小，因此上式中 $K_{\text{交换}}$ 的差别很小，要使它们之间分离系数增大，达到定量分离的目的，主要是寻找络合物不稳定常数差别较大

的络合剂，以此扩大各相邻稀土元素之间分配系数 K_d 的差别。

5. 离子交换色谱的特点

离子交换色谱最突出的特点是分离效果好，可分离其他方法难以分离的性质非常相似的元素。主要的弱点是：分离速度慢、效率低。

二、高效离子色谱 (HPIC)

高效离子色谱的分离原理与经典离子交换色谱相同，是利用离子交换原理。它们的差别在于，洗脱液和样品注入交换柱中的方式不同，所用的树脂和分离柱的类型不同，检测的手段不同^[3]。

HPIC 是用现代高压技术与经典离子交换方法相结合，加上高效柱填充物和高灵敏度探测器所发展起来的新型分离分析技术。具有高效高速、高灵敏度等一系列特点。

1. 高效离子色谱装置

主要介绍应用最广泛的抑制电导检测为基础的双柱离子色谱仪（也称做标准离子色谱装置）。双柱离子色谱仪由淋洗液贮器、泵、进样阀、分离柱、抑制柱、电导检测器和数据处理等部分组成，见图 3-5^[4]。

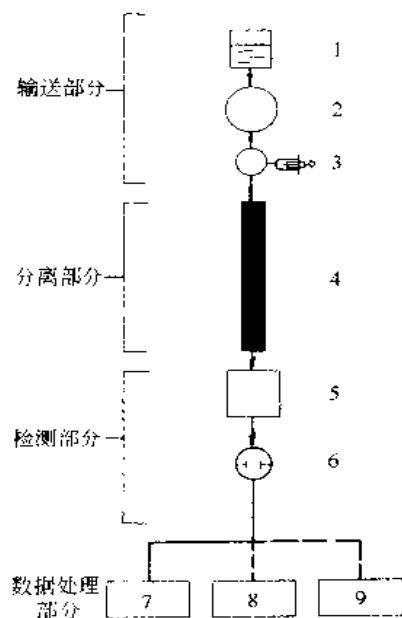


图 3-5 抑制电导检测的双柱色谱仪

- 1—淋洗液槽；2—泵；3—进样阀；
4—分离柱；5—抑制柱；6—电导池；
7—记录仪；8—积分仪；9—计算机

离子色谱仪的输液系统采用了泵，是为了产生高压，传递移动相。高效离子色谱使用装小颗粒填料的细长色谱柱，因此流动的阻力相当大，必须使用高压输液泵。

分离柱是离子色谱仪的核心部分，用于分离待分离组分。

若分离阴离子采用阴离子交换树脂。

交换反应： $R-OH + A^- \longrightarrow RA + OH^-$

用淋洗液（碱）洗脱： $RA + NaOH \longrightarrow ROH + NaA$

若分离阳离子采用阳离子交换树脂。

交换反应： $R-H + Na^+ \longrightarrow RNa + H^+$

用淋洗液（酸）洗脱： $RNa + HCl \longrightarrow RH + NaCl$

双柱离子色谱柱的基础是抑制柱反应，它是构成离子色谱高灵敏度和高选择性的重要因素。离子色谱中使用的电导检测器，是利用两个相对电极测量水溶液中离子型溶质的电导，由电导的变化测定淋洗液中溶质浓度。它是一种通用性检测器，可用于多种离子的同时测定。但由于用于离子交换分离的淋洗液几乎都是强电解质，其电导一般较待测离子高 2 个数量级，往往完全掩盖了待测离子的信号。Small 等巧妙地分析了流程中引入了抑制柱，成功地解决了这个问题。抑制柱内所填充的离子交换树脂的电荷与分离柱相反，如分离柱采用阳离子交换树脂，抑制柱使用

阴离子交换树脂。分离柱流出的携带待测离子的洗脱液，在检测前先经抑制柱。当分离阳离子时抑制柱上的反应为：



（淋洗液）



（从分离柱被淋洗下来的待测溶质）

可见，抑制柱同时起了两个非常重要的作用。

① 转变样品中的待测阴离子为相对应的酸，增加了其电导率（ H^+ 离子的离子淌度 7 倍于 Na^+ 离子），大大提高了阴离子的检测灵敏度。

② 将淋洗液离子转变为很弱的酸或水，降低了来自淋洗液的背景电导率。以上两种作用同时改善了仪噪比，使阴离子检测得到高的灵敏度。同样，在阳离子的分离分析，采用抑制柱，也可提高所测阳离子的检测灵敏度。

2. 高效离子色谱在环境样品分析中的应用

(1) 酸雨分析 大量干、湿沉降样品的可靠分析数据是研究酸雨形成及防治的基础，在酸雨研究中需要测定的很多离子如， F^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子， Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子均可用 HPIC 进行分离检测，灵敏度可达 mg/L 至 $\mu g/L$ 级。

美国环境保护局已宣布，将离子色谱作为测定干、湿沉降样品中 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的标准方法^[4]。

(2) 水质分析 HPIC 是分析水中 Br^- 、 F^- 、 Cl^- 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 的标准方法。

(3) 大气分析 已做过的元素有 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 、 CN^- 、 S^{2-} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等。

三、高效离子排斥色谱 (HPIEC)

1. 分离机理

道南膜理论认为，阳离子交换树脂不能交换阴离子、阴离子交换树脂不能交换阳离子的原因是由于树脂内固定离子对溶液中带相同电荷离子的排斥作用（称 Danan 排斥效应）。由此可推论非离子型的组分应不受 Danan 排斥，可进入树脂微孔，在树脂微孔内的液体和流动相之间进行分配，从而被滞留在树脂上。HPIEC 采用的填充物是高容量的离子交换树脂。

高效离子排斥色谱能用于分离非离子型溶质是利用它们在树脂上滞留程度的差别。这种差别是由于，(a) 在溶质与树脂官能团之间不同的极性引力；(b) 在溶质与树脂的烃部分之间不同的范德华力。

高效离子排斥色谱主要用于有机酸和氨基酸的分离以及从大有机物中分离无机组分。

2. 洗脱顺序的一般规律^[3]

① 在性质相似的酸中，酸性越弱，亲水性越小，洗脱越慢。例如，脂肪族羧酸的淋洗顺序是甲酸、乙酸、丙酸。

② 一般二元酸在一元酸前洗脱。如草酸在乙酸前洗脱，马来酸在丙酸前洗脱。

③ 异酸在相应的正酸前洗脱（具有支链的有机酸在其对应的直链化合物前洗脱）。

④ 双链有机酸比其对应的单链有机酸难洗脱，如丙烯酸在丙酸后洗脱。

⑤ 二元酸和多元酸的保留时间通常是随 pK_a 值的增加而增加。

⑥ 带苯环的酸类表现出强的保留，HPIEC 对它们不灵敏。

3. 应用

① 食醋中有机酸如丙二酸、酒石酸、乳酸、琥珀酸和乙酸的分离检测。

② 苹果汁中有机酸如苹果酸，反式丁烯二酸的分离检测。

③ 曲酒中有机酸如乳酸、甲酸、丁二酸、乙酸等的分离检测。

四、流动相离子色谱 (MPIC)

以离子交换为主要分离机理的高效离子色谱法不能用于疏水性离子的分离,而 MPIC 提供了对 pK_a 小于 7 的疏水性阴、阳离子的分离方法。

这些疏水性离子可分为两类, (a) 水合能较低的无机阴离子如 I^- 、 ClO_4^- 。(b) 较大的有机离子。

MPIC 采用的柱填料是高交联度、高比表面积的中性无离子交换功能基的聚苯乙烯大孔树脂疏水性的固定相。

离子的保留通过两个密切相关的保留过程之一来完成,有时两个过程同时发生。

① 表面活性离子在树脂和流动相界面的直接吸附。表面活性分子的疏水部分被吸附在树脂表面,亲水的一端朝向极性的流动相,在树脂表面建立了一个双电荷层而得以保留(相反电荷的平衡离子围绕被吸附的表面活性离子层形成一个扩散外层)。这一保留过程主要用于疏水的有机离子的分离(因为疏水有机离子具有表面活性)。

② 在分离的样品中加入与待测离子电荷相反的离子表面活性组分,使被测定的离子通过与被吸附的表面活性层的相互作用被保留。

主要用于无机离子的分离。由于这些离子无表面活性,只有利用它们与吸附在树脂表面的外加的表面活性剂的相互作用被保留。但被测定离子的保留只在双电层的扩散外层发生。

应用在 (a) 苯、甲苯、二甲苯、异丙基苯磺酸盐的分离测定。(b) 乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺的分离测定。

五、IC 的特点

① 灵敏度高。通过增加进样量(一般是 $50\ \mu\text{l}$)或采用浓缩柱,可达 $\mu\text{g/L} \sim \text{ng/L}$ 级。

② 快速。

③ 选择性好。通过选择不同的分离方式,检测方式,不同的分离柱和淋洗液,可得到很好的选择性。

④ 可分离气相色谱法无法分离的难挥发物质。

⑤ 可同时测定多组分。离子色谱法所测定的离子其中很多是目前难以用其他方法测定的离子,尤其是阴离子长期缺乏快速灵敏的方法,一直是沿用经典的容量法、重量法和光度法,这些方法大都是操作步骤冗长费时,灵敏度低而且有干扰,而 IC 首次提供了快速、灵敏、准确测定阴离子的方法,因此可以说离子色谱对阴离子的分离分析是痕量分析中的一项新的突破^[4]。

第六节 平面色谱法

离子交换分离法,离子色谱以及气相色谱是将固定相支持在柱子上。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。平面色谱法包括纸色谱(PC)和薄层色谱(TLC)。

一、基本原理

纸色谱和薄层色谱的基本原理是一样的,操作也基本相同,为了叙述方便,以纸色谱为例,对平面色谱的理论进行讨论。

1. 纸色谱分离的机理

以滤纸为支持体、将欲分离的试样溶液用毛细管滴在滤纸的原点位置上,利用滤纸上吸湿的水分作为固定相(一般的纸上都吸着有其本身重量的 20% 的水分),另取一有机溶剂作为流动相。纸色谱分离装置见图 3-6。

流动相由于毛细管（滤纸上的毛细管）作用，自下而上地不断上升。有机溶剂每上升一步，即与纸上的固定相相遇，被分离的组分（原点上的）就在两相间一次又一次进行分配（相当一次又一次萃取）。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。色谱展开一定时间后，取出滤纸，喷上显色剂以置斑，可得到图 3-7 色谱图。

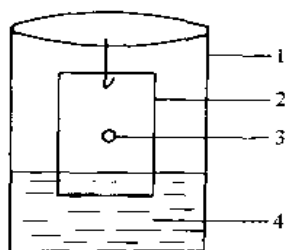


图 3-6 纸色谱分离装置

1—层析筒；2—滤纸条；3—原点；
4—有机流动相（展开剂）

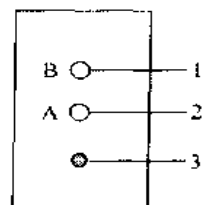


图 3-7 纸色谱图

1—B 组分显斑点；2—A 组分显斑点；
3—原点（混合组分）

可见，纸色谱分离机理与溶剂萃取分离法是一样的，因此纸色谱法也被称为纸上分配色谱或纸上萃取色谱法。

2. 比移值（ R_F 值）及其影响因素

(1) 比移值的定义

$$R_F = \frac{\text{斑点中心到原点的距离 (cm)}}{\text{原点到溶剂前沿的距离 (cm)}} = \frac{x}{x+y}$$

式中， x 为斑点中心到原点的距离。 y 为斑点中心到前沿的距离。

(2) 影响因素

① 分配系数 K_d 。上式中 x 的值与该离子在所用体系中的流动相的溶解度成正比 即 $x \propto [M]_{\text{有}}$ ； y 值则与该离子在所用体系的固定相中的溶解度成正比即 $y \propto [M]_{\text{水}}$ 。根据萃取

分离中所提到的分配系数 $K_d = \frac{[M]_{\text{有}}}{[M]_{\text{水}}}$ ；

可知

$$K_d \propto \frac{x}{y} = K \times \frac{1}{R_F}$$

$$\frac{1}{R_F} = \frac{x+y}{x} = 1 + \frac{y}{x} = 1 + K \times \frac{1}{K_d}$$

$R_F \propto K_d$ ，凡是影响 K_d 的因素均影响 R_F 。

② 滤纸的种类（光滑度、紧密程度等，最好用同一批滤纸），展开的方法和方向。

③ 温度。

④ 层析筒密封性能（密封不好，有机相不断挥发，组成不断改变，所得试样的 R_F 值的重现性就差）。

⑤ 试样浓度。

3. 比移值的作用

(1) 根据 R_F 值，可判断元素间能否分开及分离效果如何、作为选择流动相的依据。

元素在不同的流动相中 R_F 值不同，两元素的 R_F 值相差越大、越容易分离。如分离 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 。

① 用 $HCl + C_6H_5OH$ （苯酚）作为流动相

$$R_F: K^+ = 0.19 \quad Rb^+ = 0.26 \quad Cs^+ = 0.48$$

$$\Delta R_{F(Rb^+ - K^+)} = 0.26 - 0.19 = 0.07$$

$$\Delta R_{F(Cs^+ - Rb^+)} = 0.48 - 0.26 = 0.22$$

② 用 $C_6H_5OH-CH_3OH-HCl$ 作为流动相
(甲醇)

$$R_F: K^+ = 0.00 \quad Rb^+ = 0.19 \quad Cs^+ = 0.46$$

$$\Delta R_{F(Rb^+ - K^+)} = 0.19 - 0.00 = 0.19$$

$$\Delta R_{F(Cs^+ - Rb^+)} = 0.46 - 0.19 = 0.27$$

可见, 选择后一流动相体系的效果好些。

(2) 根据比移值, 可以选择适当的滤纸条长度。

例如, 在某一溶剂体系中, 甲元素的 R_F 值为 0.40, 乙元素的 R_F 值为 0.50, 今欲将它们分开, 若两斑点的直径约为 1 cm, 要求两斑点之间相隔 1 cm (即两斑点中心的距离为 2 cm), 应截取多长的滤纸条?

设: 溶剂前沿移动 c cm

甲斑点移动 a cm

乙斑点移动 b cm

根据 R_F 值的计算方法

$$\text{甲斑点的 } R_F \text{ 值为: } R_F = \frac{a}{c} = 0.40$$

$$\text{乙斑点的 } R_F \text{ 值为: } R_F = \frac{b}{c} = 0.50$$

$$a = 0.40 \times c \quad b = 0.50 \times c$$

要求两斑点中心相隔 2 cm, $b - a = 2 = 0.5c - 0.4c$

$$0.1c = 2 \quad c = 20 \text{ cm}$$

要求达到上述的分离效果, 前沿应至少上升 20 cm, 这样可以计算出滤纸条的长度。一般说来, 原点应离纸条下端 4~5 cm, 溶剂前沿应离纸条上端 2~3 cm, 因此纸条长度应为 27 cm 左右。

二、纸色谱技术 (PC)

1. 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。当溶剂前沿上升到一定高度后, 即可停止, 并以层析筒中取出滤纸条, 如图 3-6 所示。

2. 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。

特点为 (a) 分离的速度比上行法快 (重力作用); (b) 分辨率高, 可分离 R_F 值相近的两组分。

3. 双向展开法

取方形滤纸, 按纵向层析 1 次, 取出晾干, 再按横向层析 1 次。可用同一种溶剂。也可用不同的溶剂, 如, 用磷三丁酯 (TBP)-甲基异丁酮 (MIBK)-乙酸乙酯作流动相分离轻稀土可得到下列层析图 (见图 3-8)。

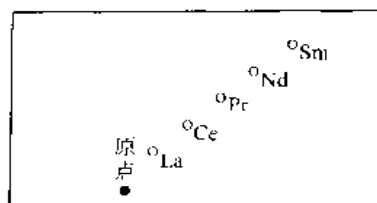


图 3-8 双向层析色谱图

三、定量分析方法

经过色谱分离后, 还要测定各组分的量, 其测量方法有多种。

- ① 将色谱区带剪下后，灼烧、称重。
- ② 用水或酸液将斑点上的化合物洗下后，进行比色或极谱分析。
- ③ 比较法：在一条件下做标准，将标准斑点与试样斑点进行比较。

四、薄层色谱 (TLC) 技术

分离理论与操作技术与 PC 相同或相似。主要差别是支撑体不同，TLC 采用薄层，PC 试纸。

1. 所用的薄层板的制备

将吸附剂均匀涂布在一定大小的平板上，其厚度在 0.25~0.30 mm 之间。

通常所用的平板材料有玻璃板、塑料板和铝箔。吸附剂有硅胶、活性氧化铝、硅藻土、纤维素。

2. 分离装置和过程

分离装置见图 3-9。

将待分离的试样及标准溶液分别滴在离薄层板一端 1~2 cm 处的原点位置上，将薄层板置于盛有溶剂的层析缸中，层析一定时间后，将薄层板从层析缸中取出，晾干，显斑。一般采用上行法。

五、PC 与 TLC 的比较

① TLC 分析速度快，分离效率高。TLC 展开时间短，一般 20~30 min 内可上行 10 cm 左右。

② TLC 斑点扩散小，检出灵敏度比纸色谱高 10~100 倍。

③ 一张 TLC 色谱图可用多种试剂检测。

④ TLC 负荷量大，一次可容纳 50 mg 试样。

⑤ 由于薄层涂布不易均匀，制取的薄板质量也很难一致，因此 TLC 的 R_F 值重现性比 PC 差。通常把标样与试样在同一板上同时展开，弥补 R_F 重现性差的缺点。此外，TLC 色谱图不易保存。

六、平面色谱的应用

平面色谱几乎对所有的有机物（如糖类、肽类、各种抗菌素）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、锆和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。

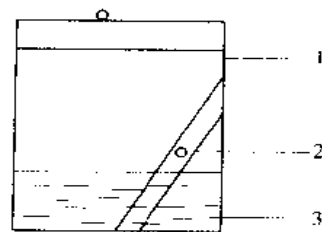


图 3-9 薄层色谱装置
1—层析缸；2—薄层板（薄层板以 15°~20° 的角度放在层析缸中）；
3—溶剂（展开剂，流动相）

第七节 浮选分离法

浮选法在精选矿中的应用已有 60 多年的历史，但是，直到 1959 年才由 sebba 提出用于分析化学中的离子分离。而实际应用只是近 20 年才得以实现。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，发生鼓泡，借助于上升的气泡流将溶液中存在的物质（离子、分子、胶体、固体微粒）选择性的漂浮到溶液表面，从而达到分离的目的。

浮选分离法是以泡沫吸附为基础的。溶液中存在的物质之所以随气泡漂浮到溶液表面，是由于它们吸附于气体界面。浮选率与吸附量有关，吸附量原则上符合 Gibbs 方程式。

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{dr}{dc} \right)$$

式中， Γ 为泡沫吸附量； c 为溶质浓度； T 为绝对温度； R 为气体常数； r 为表面张力。

分离效果用分离系数 (S) 来衡量

$$S = (Q_M/Q_T)/(Q_M^0/Q_T^0)$$

式中, Q_M^0 和 Q_T^0 分别为试样中基体元素和待测元素的量; Q_M 和 Q_T 分别为浮选分离后基体元素和待测元素的量。

用于痕量分析的浮选技术有 3 种, 它们是离子浮选法, 共沉淀吸附浮选法和溶剂浮选法。

一、离子浮选法

疏水物质容易吸附在气泡上漂浮起来, 因此, 若要漂浮亲水物质, 一般要预先将它们同适当的表面活性剂结合使其变为疏水物质。

离子浮选法就是将痕量待测元素离子或其络合物离子与加入的带有相反电荷的表面活性剂形成疏水性离子缔合物, 通入气体浮选后, 则缔合物附着于泡沫层而被分离富集。如用十六烷基乙基二甲基溴氨分离和富集水样中痕量 Cr^{6+} ; 正丁基黄原酸钾分离和富集水中 Cu^{2+} 。在溶液表面形成含有待测物质的浮渣或泡沫通过刮勺、吸管和贮样瓶等将其收集起来进行测定。该技术可用于淡水和海水中 $\mu g/L$ 级痕量组分的分离和富集。

二、共沉淀浮选法

共沉淀浮选法是在溶液中加入无机或有机捕集剂后, 使待测痕量元素定量地共沉淀下来, 加入带相反电荷的表面活性剂, 或者不加 (用大体积有机载体时可不加), 然后通气鼓泡使之漂浮到溶液表面。

捕集剂 (载体) 应从共沉淀和浮选法两种角度进行选择。为成功地进行浮选, 一般采用比气泡直径大得多的絮凝捕集剂比较合适, 因为许多细小气泡容易进入沉淀剂的孔隙及附着在表面使其有足够的浮力。

一般在浮选过程中, 用无机载体需要加与其表面电荷相反的表面活性剂。将亲水表面变

为疏水表面。如 pH 值为 6.6 时, 以带正电荷的氢氧化钛作捕集剂, 吸附海水中 $UO_2(CO_3)^+$, 加入阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠 (DSS) 即可被浮选。大体积的絮凝有机载体借助于细小气泡就容易漂浮起来, 并牢固地支撑在溶液的表面可不用表面活性剂。

共沉淀浮选法不需要用共沉淀分离法中所采用的过滤法和离心法, 因此更为快速和方便; 用大体积的絮凝沉淀剂进行浮选时操作简便, 比离子浮选法更快速可靠; 此外, 富集倍数比离子浮选法高得多, 可达 100~500 倍。

影响离子浮选和共沉淀浮选分离效率的因素。

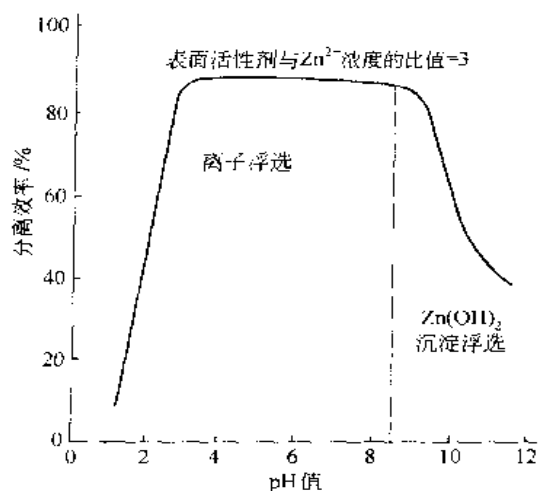


图 3-10 酸度对 Zn^{2+} 分离效率的影响

(1) 溶液酸度 溶液的酸度对以上两种浮选有很大影响, 例如: 从图 3-10 酸度对 Zn^{2+} 分离效率的影响可明显看出。

当 $pH < 3$ 时, 分离效率随 pH 值减小而下降, 这是由于表面活性剂质子化的结果 (使用阴离子表面活性剂), 使 Zn^{2+} 难于形成可被浮选的缔合物, 而使浮选效率明显降低。

当 pH 值在 3~8 区域内, Zn^{2+} 以游离态为主, 表面活性剂可与 Zn^{2+} 形成可被浮选的缔

合物，因此，浮选效率很高，出现一个高台。

当 pH 值在 8.5~10 时， Zn^{2+} 主要以难溶 $Zn(OH)_2$ 存在，此时浮选机理变为沉淀吸附浮选。由于沉淀吸附浮选原因，分离效率也较高。

当 pH 值 >10 后，由于生成了带负电荷的 $Zn(OH)_3^-$ 和 $Zn(OH)_4^{2-}$ ，降低了与表面活性剂的亲和力，使分离效率迅速下降。

(2) 表面活性剂的种类和浓度 在离子浮选法中，使用的表面活性剂与待测离子或其络合离子所带的电荷相反；在共沉淀浮选法中，使用的表面活性剂与无机捕集剂（载体）表面电荷相反（有机载体一般不用表面活性剂）。不同的金属离子需不同的表面活性剂进行泡沫浮选。

表面活性剂浓度增加，浮选分离效率增加。但表面活性剂浓度不易超过它本身的临界胶束浓度，即要以表面活性剂不能形成胶体离子状态为限。

(3) 离子强度 对于离子浮选，增加溶液离子强度，一般不利于浮选分离；对于沉淀浮选，则决定于共存离子与表面活性剂二者在带电性质上相同与否。当共存离子与表面活性剂带相同负电荷时，则共存离子与表面活性剂互相争夺带正电荷的被浮选的胶体粒子。此时对浮选起抑制作用，浮选效率明显降低。

三、溶剂浮选法

此法是在一定条件下，金属离子与某些有机络合剂形成既疏水又疏有机溶液的沉淀，但可以浮（升）选于有机溶液而形成第三相，或者附着于分液漏斗壁。弃去水相，蒸干有机相，可使待测组分达到分离富集的目的。由于这一方法兼有离子浮选和三相萃取的性质，故又称萃取浮选法。

溶剂萃取法分通气浮选和振荡浮选两种，后者不需要通入气体，其操作与普通萃取一样，可在分液漏斗中进行。

溶剂萃取法所获得的浮选物，有的可用极性溶剂，如乙醇等溶解，然后用光度法测定，从而发展成灵敏度和选择性都较高的新的萃取光度法。

例如，在 0.5 mol/L HNO_3 介质中，硅与钼酸盐形成硅钼酸，与罗丹明 B (RhB) 缔合成多元络合物 ($RhB_4SiMo_{12}O_{40}$)，可用异丙醚浮选分离，浮选物溶于乙醇，在 555 nm 处有最大吸收， $\epsilon = 5 \times 10^5$ ，成为光度法测定痕量 Si 的最灵敏方法^[1]。

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

溶剂萃取浮选分离和萃取光度法是浮选在分析化学中应用的发展方向之一。

第八节 高效毛细管电泳

一、概述

在半导电流体中，带电粒子在外电场作用下的泳动现象叫电泳。带电粒子在电流过程中的迁移速度与其有效电荷、大小、形状有关，因此，利用电流过程中迁移速度的不同，可将有效电荷不同，大小，形状不同的粒子分开，这就是电泳分离的基础。

电泳分离法是 1937 年 Tiselius 发明的，他当初发明的电泳法叫移动界面法，用该法成功地分离了人血清，得到了血清白蛋白和 α -球蛋白、 β -球蛋白、 γ -球蛋白，并于 1948 年获得诺贝尔化学奖。

高效毛细管电流 (HPCE) 是离子或荷电粒子以电场为驱动力，在毛细管中按其速度或

分配系数不同进行高效分离的电流新技术。此外，高效毛细管电泳可将分离出来的组分同时进行检测，因此，它也是一种分离分析技术。高效毛细管电泳具有高效、快速、样品用量少的特点。

高效毛细管电泳之所以高效快速是由于所用的毛细管（如熔融硅毛细管、聚四氟乙烯等）具有良好的散热效能。可允许在毛细管两端加上高至 30 kV 的高电压，毛细管的纵向电场强度可达 400 V/cm 以上，因而分离操作可以在很短时间内（多数 < 30 min，最快可在几秒内）完成，达到非常高的分离效率，理论塔板数达到 400000/m 以上，最高达 $10^7/\text{m}$ 数量级^[5]。

此外，毛细管内径很小（一般 < 100 μm ），对内径 50 μm ，长度为 50 cm 的毛细管，其容积不足 1 μl ，进样体积在 nl 级，样品浓度可低于 10^{-4} mol/L。

二、高效毛细管电泳的基本仪器结构

高效毛细管电泳结构^[5]见图 3-11 所示。

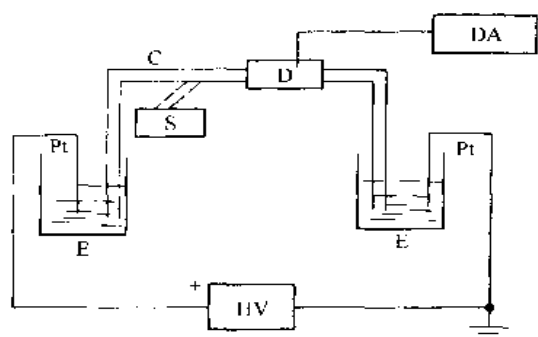


图 3-11 高效毛细管电泳的基本仪器结构

HV 为高压电源；Pt 为铂电极；DA 为数据采集处理系统；C 为毛细管；D 为在线检测器；E 为电极槽；S 为样品

分离分析过程为毛细管电泳有多种分离模式，应用较多的有 3 种，现以应用广泛的毛细管区带电泳（CZE）为例，简述其分离过程。

毛细管和电极槽内充有相同组分和相同浓度的背景电介质溶液（通常是缓冲溶液），样品从毛细管一端（进样端）导入。当毛细管两端加上一定电压后，带电溶质便朝与电荷极性相反的电极方向移动，由于样品组分间的迁移速度不同，因而经过一定时间后，各组分将按其速度大小顺序，依次到达检测器检出，得到按时间分布的电泳谱图。用谱峰的迁移时间（ t_m ）或保留时间（ t_r ）进行定性分析；谱峰的高度和峰面积进行定量分析。

三、高效毛细管电泳的有关知识

1. 双电层

固体与液体接触时，固体表面分子离解或表面吸附溶液中离子，在固-液界面形成双电层。如熔融二氧化硅（简称熔硅）毛细管，已经证明，在碱性和微酸性（ $\text{pH} > 2.5$ ）溶液中，熔硅表面的硅羟基（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）电离成 SiO^- ，使表面带负电荷，负电荷表面在溶液中积聚相反电荷的对离子，形成双电层。

按照近代双电层模型，在双电层溶液一侧由两层组成，第一层为吸附层（stern 层），第二层为扩散层。吸附层与固体表面接触的部分离子是脱水的，外面及扩散层离子均以水化离子的形式存在。

2. 电泳速度

带电粒子在电泳过程中的速度为电泳速度，用 v' 表示。

对于球形粒子：

$$v' = qE / 6\pi\eta r$$

式中， q 为有效电荷； E 为电场强度； η 为介质粘度； r 为表观液体动力学半径（与带电粒子的有效半径有关）。

对于棒状粒子：

$$v' = \frac{qE}{4\pi\eta r}$$

从以上两式可见，电泳速度除了与电场强度和介质特性有关外，还与离子的有效电荷及其大小和形状有关。粒子的大小与形状以及有效电荷的差异构成电泳分离的基础。如阴离子和阳离子最容易分离，因为它们的迁移方向相反；当其他条件相同时，二价离子的迁移率为一价离子的 2 倍。

由于电泳速度与外加电场强度有关，不便于比较带电粒子的电泳特性，所以在电泳中常用淌度（mobility）来描述荷电粒子的电泳行为与特性，淌度用 U_{ep} 表示，其定义为，单位场强下离子的平均电泳速度。

$$U_{ep} = v' / E$$

3. 电渗流

在毛细管中，电渗流（electroosmotic flow 简称 EOF）指的是体相溶液（电介质溶液）在外加电场作用下，整体朝一个方向运动的现象，是伴随电泳产生的一种电动现象。

（1）电渗流的产生 处于扩散层中的阳离子，在负电荷表面形成一个圆筒形的阳离子鞘，在外加电场作用下，向阴极运动，由于这些阳离子是溶剂化的，因此带着溶剂一齐向阳极迁移（引起电解质溶液从毛细管一端向另一端流动），形成电渗流。

（2）电渗流的速度及影响因素 电渗流的速度用 v_{eo} 表示

$$v_{eo} = - \frac{\epsilon_0 \epsilon \xi_w}{\eta} E$$

式中， ϵ_0 为真空介电常数； ϵ 为介质介电常数； ξ_w 为毛细管壁上的电势（双电层构成的电势）； E 为电场强度。

用淌度来表示为：

$$U_{eo} = v_{eo} / E$$

影响电渗流的因素有：

① 电场强度 E 。电场强度大，电渗流速度快且在一定强度范围，呈线性增加。但外加电压太高，电渗流速度的增加偏离线性。这是由于外加电压太高，毛细管不能有效地散发产生的焦耳热，导致温度升高，介质粘度小，扩散层厚度增大。

② 毛细管材料。不同材料做成的毛细管（如聚四氟乙烯、石英、玻璃），电渗流速度不同。因为不同材料表面电荷特性不同， ξ_w 大小不同。

③ 溶液的 pH 值。pH 值对电渗流的影响也是通过改变毛细管表面特性即 ξ_w 而起作用的。如当 pH 值较高时，熔融硅表面硅羟基（Si—OH）中的 H⁺ 电离程度大，形成的 SiO⁻ 多，负电荷密度大， ξ_w 大，电渗流速度大；当 pH 值降低时，熔融硅表面 Si—OH 电离受到抑制，负电荷密度小， ξ_w 电势低，电渗流速度小。

④ 电介质溶液的成分不同，吸附在管壁上的对离子的性质便不同，导致 ξ_w 不同，影响电渗流速度；成分相同的电解质溶液，浓度不同，也会影响电渗流速度，如浓度大的电介质溶液，双电层厚度薄， ξ_w 小，电渗流速度慢。

⑤ 当温度升高时，溶液粘度降低，电渗流速度增加。

⑥ 添加剂。在电介质中加入添加剂，可改变电渗流的速度及方向。例如加入中性盐如（K₂SO₄），可使双电层厚度变薄，电渗流速度变小；加入两性离子，可增加溶液的粘度，使电渗流速度减小；此外，加入某些表面活性剂，可改变电渗流的方向。

在毛细管电泳中,通过控制电渗流的大小和方向可以优化分离条件。

(3) 电渗流在毛细管电泳分离中的重要作用

① 在多数情况下,电渗流速度比电泳速度快 5-7 倍,因此在毛细管电泳中利用电渗流可将正负离子和中性分子一起朝一个方向(如阳极)产生差速迁移,在一次毛细管电泳操作中同时完成正负离子的分离分析。如淌度大,并且与电渗流同向迁移的组分,速度快先到达检测器;淌度大,与电渗流反向迁移的组分,迁移速度慢,后到达检测器。

② 电渗流呈扁平流型或称“塞流”,不会引起样品区带的增宽,得到的溶质区带(谱峰)窄,这是毛细管获得高分离度的重要原因之一。而靠外部泵产生的液流如高压液相色谱的流型是呈抛物线状的层流,得到的样品区带宽。

4. 淌度

淌度在电泳技术中有重要的意义,因为电泳分离的基础实际上是建立在各分离组分有效淌度的差异上。

(1) 绝对淌度(U_{ab}) 绝对淌度为无限稀释时单位电场强度下离子的平均迁移速度,是该离子在一定溶液中的一个特征的物理常数,在手册中可查到。

(2) 有效迁移速度和有效淌度 由于实际上不可能在无限稀释而没有其他离子影响下进行工作,所以引进有效迁移速度和有效淌度的概念。

① 有效迁移速度(v_{ef})。在毛细管电泳中由实验决定的实际的离子迁移速度。

$$v_{ef} = \frac{l}{t_m}$$

式中, l 为进样端至检测窗口的长度即毛细管的有效长度,小于毛细管总长度; t_m 为离子迁移 l 这一段距离所需要的时间,称迁移时间或保留时间。

② 有效淌度(U_{ef})

$$U_{ef} = \frac{l}{t_m} \cdot \frac{l}{E} = \frac{l}{t_m} \cdot \frac{L}{V}$$

式中, V 为毛细管两端施加的电压; L 为毛细管总长度。

(3) 表观迁移速度和表观淌度 在毛细管电泳分离中,电渗流与电泳并存,是伴随电泳而产生的电动现象。因此,在有电渗流存在下,不考虑它们相互作用时测得的离子迁移速度应是电泳和电渗流两个速度的矢量和。

① 表观迁移速度(v_{ap})

$$v_{ap} = v_{ef} + v_{eo}$$

② 表观淌度(U_{ap})

$$U_{ap} = U_{ef} + U_{eo} = (v_{ef} + v_{eo})/E$$

5. 分离效率

毛细管中的分离效率用理论塔板数(N)来表示, N 值越大,分离效率越高。当两组分达到完全分离时(两组分的分离度 $R_s=1$),根据色谱理论,理论塔板数的表达式如下:

$$N = \frac{V}{2DL} (U_{ef} + U_{eo})$$

式中, D 为溶质的扩散系数。从上式可见,影响分离效率的因素有:

① 毛细管两端所施加的电压。 V 愈大, N 愈大。

② 电渗流的速度。电渗流的速度大,分离效率高,因为溶质在柱中的停留时间短。

③ 溶质的扩散系数。扩散系数小的溶质分离效率高，如蛋白质、DNA 等生物大分子用毛细管电泳分离时，有较高的分离效率。

6. 分离度

分离度亦称分辨率，指将淌度相近的两组分分开的能力，用 R_S 表示。

$$R_S = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{\Delta U_{ef}}{\bar{U}_{ef}} \right)$$

将影响 N 的因素代入式中，此外，由于电渗流与电流并存，应用 $U_{ef} + U_{eo}$ 代替 U_{ef} 。

$$R_S = \frac{1}{4\sqrt{2}} \Delta U_{ef} \left[\frac{V_j}{DL(\bar{U}_{ef} + U_{eo})} \right]^{\frac{1}{2}}$$

式中， ΔU_{ef} 为两组分有效淌度之差； $\bar{U}_{ef}$ 为两组分有效淌度的平均值。

影响 R_S 的因素有：

① 外加电压。 V 大， R_S 大。

② 有效柱长与毛细管总长度之比 (l/L)。

③ 两组分有效淌度之差。

④ 电渗流速度。如果 U_{ef} 的数值与 U_{eo} 接近而方向相反，则 R_S 变得极大，迁移时间变得极长。

⑤ 溶质的扩散系数。

四、高效毛细管电泳的分离模式与应用

高效毛细管电泳应用较多的分离模式有 3 种：毛细管区带电泳 (CZE)；胶束电动毛细管色谱 (MECC)；毛细管凝胶电泳 (CGE)。

1. 毛细管区带电泳

毛细管区带电泳是基于溶质有效淌度的差异而进行分离的方法。只能用于离子型化合物的分离。

(1) 金属阳离子的分离 由于在毛细管区带电泳中，阳离子的流动方向与熔硅毛细管中电渗流方向一致，因此电荷差异大的阳离子可直接分离。但是电荷差异小的阳离子，电泳速度差异小，不足以获得有效分离。对这类离子通常在缓冲溶液体系中添加络合剂，使溶质淌度选择性改变。如金属离子 Al^{3+} 、 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 的分离，先加入 2,2'-二羟基偶氮苯-5,5'-二磷酸盐使之生成 4 种络合物，然后在缓冲体系中加入 25 mmol/L 的四丁基溴化铵，可使 4 种络合物得到分离。

离子色谱分离金属离子时，不同族元素的分离条件差异很大，而毛细管区带电泳能快速和高效地同时分离各族金属离子混合物，在 5 min 内可分离从碱金属到镧系元素的 24 种金属离子。

(2) 无机阴离子与有机酸根离子的分离 这类离子的电流方向与电渗流方向相反，对于电泳速度小于电渗流的阴离子可直接分离，在阴极检测。但某些质量小、电荷高的阴离子如 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 等在有些情况下，电泳速度大于电渗流速度，使得在阴极无法检测。对于这些离子的分离，需要在电介质溶液中加入阴离子表面活性剂，使电渗流反向，并在阳极检测。这种情况下阳离子由于迁移方向相反，绝对不会干扰阴离子的分析。用毛细管区带电泳能快速高效地分离各种无机阴离子与有机酸根离子，3 min 内可完成 36 种阴离子的分离。

(3) 蛋白质、肽、核酸 (DNA、RNA) 等生物大分子的分离分析。对于这类扩散系数

小的溶质，用毛细管区带电泳可获得很高的分离效率。

2. 胶束电动毛细管色谱 (MECC)

(1) 分离机理 胶束电动毛细管色谱是将电泳技术和色谱技术巧妙结合起来的一种分离技术。其分离机理是：在电泳缓冲溶液中加入表面活性剂，当溶液中表面活性剂浓度超过临界胶束浓度时，表面活性剂之间的疏水基团聚集在一起形成胶束（称假固定相），溶质在水相（导电的水溶液）和胶束相（带电的离子胶束）之间进行分配，溶质的迁移速度决定于它在两相间的分配系数。溶质中各组分由于在水相和胶束相之间的分配系数不同导致迁移速度不同从而得到分离。

例如在电场作用下，电渗流流向阴极，离子胶束依其电荷极性不同，移向阳极或阴极。如十二烷基硫酸钠（SDS）胶束，表面带负电荷，泳动方向与电渗流相反，即朝阳极方向流动。在多数情况下，电渗流速度大于胶束电泳速度，所以胶束的实际移动方向和电渗流方向相同（即使表面带负电荷，流动方向与电渗流相反，也是如此），朝阴极运动。

中性溶质在两相中进行分配。在电介质——胶束体系中，中性溶质的有效电泳淌度取决于它在两相中的分配。

$$U_{\text{eff}(n)} = [n_{\text{mc}}/n_{\text{aq}} + n_{\text{mc}}] U_{\text{eff}(mc)}$$

式中， $U_{\text{eff}(n)}$ 为中性溶质的有效淌度； n_{aq} 为溶质进入水中的量； n_{mc} 为溶质进入胶束的量； $U_{\text{eff}(mc)}$ 为胶束的有效淌度。

疏水性较强的溶质与胶束的作用较强，分配系数大，结合到胶束中的溶质较多也较稳定。当离子胶束的淌度小于电渗流速度，且迁移方向与电渗流相反时，疏水性较强的溶质迁移速度慢；疏水性较弱的迁移速度较快，未结合的溶质随电渗流流出，速度最快。因此，中性溶质按其疏水性不同，在两相间的分配系数不同而得到分离。

(2) 特点 胶束电动毛细管色谱的优点是：(a) 除能分离离子型化合物外，还能分离不带电荷的中性化合物，且主要用于后者，把毛细管电泳分离的对象从离子化合物扩展到不带电荷的中性化合物。对于含有离子和中性化合物的混合样品以及电泳淌度相同的溶质的分离，胶束电动毛细管色谱明显优于毛细管区带电泳。(b) 很快且很容易地通过改变流动相和胶束相的组成来提高分离的选择性。

其局限性是只能对分子量小于 500 的样品分子进行分离分析，而 CZE 无此限制。

(3) 应用

① 分离分析离子化合物。

② 分离分析不带电荷的中性化合物。如可口服药剂中 VB_3 、 VB_{12} 、 VC 、 VB_6 、 VB_1 的分离分析，其中呈电中性溶质的 VB_3 、 VB_{12} 用 CZE 分离不开；土豆中农药残留量的分离分析；利用手性胶束（手性表面活性剂形成的胶束）分离对映体药物；多核芳香碳氢化合物的分离，如蒽、苝和苯并[a]苝的分离。

3. 毛细管凝胶电泳 (CGE)

(1) 分离机理 在毛细管内充入凝胶或其他筛分（具有分子筛性能）介质，利用溶质中各组分在凝胶中的淌度不同而将它们分离，这种分离模式也只能分离离子化合物，不能分离中性化合物。

(2) 凝胶的物化性能 以应用较多的交联聚丙烯酰胺 (CPAGE) 凝胶为例，该凝胶具有三维网状多孔结构；透明而不溶于水；不带带电基团呈电中性；无吸附作用。在毛细管电泳中具有抗对流，减少溶质扩散、阻挡毛细管壁对溶质的吸附和消除电渗流等作用。此外，它

的三维多孔结构还具有分子筛效应，是一种性能优良的筛分介质。

(3) 毛细管凝胶电泳的特点 由于凝胶的上述优良性能，使得 CGE 具有二大突出特点。

① 具有超高柱效。如 CAPAGE 可获得理论塔板数为 $3 \times 10^7/\text{m}$ 的高分离效率，这是分离技术中所能达到的最高塔板数。

② 具有超高分离度。达到了可以分辨 DNA 片段单碱基的能力。

(4) 应用

① 核酸片段分析，如 DNA 点突变分析（分子中个别碱基的改变）。DNA（脱氧核糖核酸）是含有生物遗传信息的重要生物分子，人类基因工程研究要求对于 DNA 进行高速、高效、高分辨分析，导致了核酸分析的迅速发展。用 CGE 分离模式可使含有 470 个碱基的核酸在 100 min 内得到完全分离。

② 分离蛋白质。如鸡蛋卵清蛋白、牛血清白蛋白、牛碳酸脱水酶等分子量不同的蛋白质的分离，对于分子量差异仅为 4% 的蛋白质能获得极好的分辨。

参 考 文 献

- 1 罗焕光，分离技术导论，武汉：武汉大学出版社，1990
- 2 武汉大学，分析化学（第四版），北京：高等教育出版社，2000
- 3 J.S. 弗里茨，D.T. 格杰德，C. 波兰格著，齐大勇、刘克内、陈乐梧等译，离子色谱法，北京：原子能出版社，1986
- 4 牟世芬，刘开录，离子色谱，北京：科学出版社，1986
- 5 邓延焯，何金兰，高效毛细管电泳，北京：科学出版社，1996

第四章 元素的化学形态分析

第一节 概 述

一、化学形态概念

化学形态 (chemical speciation) 一词, 目前并无统一的定义, 国内外学者对“化学形态”有不同的解释。Stumm 认为化学形态是指某一元素在环境中实际存在的离子或分子形式。汤鸿霄^[1]提出“所谓形态, 实际上包括价态、化合态、结合态和结构态 4 个方面, 有可能分别表现出不同的生物毒性的环境行为”。戴树桂^[2]认为在实际的测试技术中所谓形态往往是化学形式和物理分散态的统称。袁东星等^[3]认为化学形态分析通常指的是金属与生命有关元素的价态和络合态分析, 即测定人们感兴趣的元素的各种价态、络合态及其在样品中含量或分组分类的形态分布。周天泽^[4]指出形态一词包含状态、形式和物种或种形的意思, 其特征是指各种形态形成的化学基础以及形成该形态后的主要反应性能。元素存在的形态不同, 物理、化学性质与生物活性不同, 如 Cr(Ⅲ) 是维持生物体内葡萄糖平衡以及脂肪蛋白质代谢的必需的元素之一, 而 Cr(Ⅵ) 是水体中的重要污染物, 有包括致癌作用在内的多种毒性; 不同形态的砷, 其毒性大小的顺序为砷化氢 > 亚砷酸 > 三氧化二砷 > 砷酸盐 > 肺酸 > 砷, 砷甜菜碱与砷胆碱的毒性小于甲基砷和乙基砷。水中铜的毒性形态有 Cu^{2+} , $\text{CuOH}(\text{aq})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{aq})$, 而 $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ 、 CuHCO_3 、 CuEDTA 等则是无毒的。污染物在环境中存在的形态取决于它们的不同来源及其进入环境介质后与介质中其他物质发生的各种相互作用。

元素的化学形态分析, 就是测定样品中某一元素单个的物化形式, 所有这些单个的物化形式的浓度之和就是元素的总浓度。根据国际理论化学与应用化学协会 (IUPAC) 定义, “形态分析指确定分析物质的原子和分子组成形式的过程”即指元素的各种存在形式, 包括游离态、共价结合态、络合配位态、超分子结合态等定性和定量的分析。形态分析是当前环境科学、生物化学和生命科学领域中颇为活跃的前沿性课题。

二、形态分析的意义及重要性

1. 在污染物迁移转化规律研究中的意义及重要性

污染物在环境中的迁移, 转化规律及最终归宿是环境科学的重要研究内容之一, 即环境化学研究的对象。然而, 污染物在环境中的迁移转化规律, 并不取决于污染物的总浓度, 而是取决于它们化学形态的本性。例如: 在森林土壤中, Pb^{2+} 很少由于降水作用被淋溶而迁移, 而 Pb^{4+} 则容易流失, 显然, 仅以 Pb 的总量来研究森林土壤中 Pb 的迁移行为是不科学的。此外, 土壤中 As^{3+} 比 As^{5+} 易溶 4~10 倍。又如, 以甲基化或烷基化形式存在的金属, 使金属的挥发性增加, 提高了金属扩散 (迁移) 到大气圈的可能性。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中的方式, 迁移、转化过程的本质; 阐明化学污染物在水、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重要的科学依据。

2. 在环境毒理学、环境医学及生命科学研究中所具有的意义及重要性

从 20 世纪 70 年代开始, 环境科学家和生命科学工作者认识到无机元素, 特别是痕量重

金属的环境效应和微量元素的生物活性，不仅与其总量有关，更大程度上由其形态决定，不同的形态其环境效应或可利用性不同。

(1) 不同化学形态的重金属，其毒理特性的一般规律

① 重金属以自然态转变为非自然态时，毒性增加，如天然水正常 pH 值下，铝处于聚合的氢氧化铝胶体形态，对鱼类是无毒的；但是，若天然水被酸雨酸化时，铝则转化为可溶性有毒形态 $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ ， $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 可与鱼鳃的粘液发生反应，阻碍必需元素氧、钠、钾通过生物膜的正常转移，造成鱼类的大量死亡。

② 离子态的毒性常大于络合态，例如，近年研究发现，铝离子能穿过血脑屏障而进入人脑组织引起痴呆等严重后果。而 AlF_4^- 没有这种危险。黄淦泉等^[5]研究茶水中铝的形态发现：尽管茶水中铝的含量较高，但由于氟含量较高，氟铝络合物是茶水中铝的主要形态，有毒的单体羟基铝不存在。因此，茶叶的营养价值不受铝含量高的影响。

③ 金属有机态的毒性大于金属无机态 例如，甲基汞的毒性是无机汞的 100 倍；无机锡是无毒的，而三丁基锡是极毒的，它对水生生物的毒性水平为 2~10 ng/L；二甲基镉的毒性大于氯化镉。

④ 价态不同，毒性不同，如 Cr^{6+} 的毒性比 Cr^{3+} 的毒性高 100 倍左右；而亚砷酸盐 (As^{3+}) 的毒性比砷酸盐 (As^{5+}) 大 60 倍。

⑤ 金属羰基化合物常常剧毒，如 $[\text{Fe}(\text{Co})_5]$ 五合羰基铁， $[\text{Ni}(\text{Co})_4]$ 四合羰基镍均为极毒的化合物。

(2) 不同的化学形态，对生物体的可利用性也不同

如，氮的还原态：蛋白质中的氨基酸是生物所需要的。而氮的氧化物是生物不需要的。又如，极稳定的金属络合物，不与生物体等起反应，因而是无毒的；然而，当人体必需的元素以极稳定的金属络合物形式存在时而变得不能被利用（不被生物体所吸收），便会导致生物体对这些必需元素的短缺。可见，研究元素的形态较之研究实际总浓度对生命物质影响的意义更为重要。只有借助于形态分析，才能确切了解化学污染物对环境生态、环境质量、人体健康等的影响；认识元素在无生命和有生命系统中的循环以及它们的生理功能，阐明地方性疾病的来源，从而进行有效的防止。如震惊世界的公害事件之一——水俣病（烷基汞中毒）的调查与防止，汞的形态分析起了关键作用。

三、形态分析的特点

1. 形态分析为超痕量分析，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污染元素的含量极微，一般在 $\mu\text{g/L}$ 甚至 ng/L 水平，因此要区分出它们的不同形态，需要灵敏度更高、检出限更低的分析方法。

2. 要求高选择性的分析方法

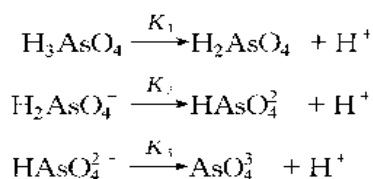
形态分析要求所采用的分析技术必须仅能以某一特定形态得到响应信号。现有的分析方法很少能直接鉴定元素的形态，必须与形态的预分离、富集方法相结合。而这种分离、富集技术也必须有较高的特效性，并且能防止形态重新分配。

3. 要求在取样和分析过程中必须尽可能避免样品中原来存在的形态平衡的破坏与变动

由于元素在环境中以多种化学形态存在，各种化学形态处于动态平衡中，因此为了避免样品中原有形态平衡的破坏与变动，最理想的是能够进行原位实时检测。但由于仪器和技术上的困难，很多情况下无法做到现场分析，测定工作只能在实验室完成，这样试样的采集与保存就成了形态分析中的重要一环。在采样中必须要考虑形态分析的基本要求，如取样要有

代表性；样品能保持原来状态，不污染、不变化；保存与运输方法适当等。采样计划也要围绕着这些要求来制定。取水样时，如果待测成分随时间改变，则应注意记录取样日期、时刻、位置、深度、天气情况、所用方法和设备等。沉积物、土壤的取样应尽量避免与其他物质接触，力求保持其原状态。样品的保存也是一个较为复杂的问题，由于样品中某些痕量元素化合物的不稳定，增加了其保存难度，来自环境、试剂、器具等对样品的污染及挥发、吸附、化学变化、生物作用等均可引起被测成分损失和变化。如玻璃试样瓶的玻璃对溶液中的“自由”金属离子有一定吸附作用，聚乙烯或聚四氟乙烯试样瓶的这种作用则明显减少。用于形态分析的水样不能酸化后冷冻保存，因为这些处理可能使元素的形态发生变化。首先酸度可改变金属的水解平衡，从而改变游离金属离子的浓度，其次 H^+ 与金属离子对有机或无机试剂的竞争，改变络合平衡，此外酸度还是影响吸附过程（金属氢氧化物的共沉淀、生物表面吸附等）的主要因素。

例如：溶解态砷的含氧酸在水中存在下列离解平衡



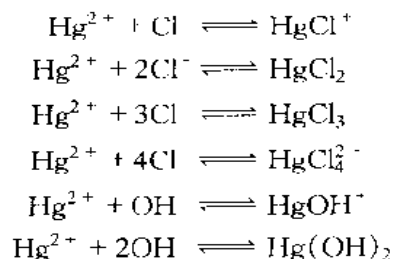
显然，酸化将会改变其形态。水样一般需于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 下原样短期储存。如以冷冻保存水样，金属离子会连续浓缩在未冻结的溶液中，从而产生不可逆的水解和聚合，使元素形态发生变化。可见，元素的形态分析比元素总含量的测定要困难得多，是一个难度很大的分析领域，是分析化学家所面临的前沿课题之一。

四、元素化学形态分析方法

1. 计算法

采用计算法的前提是，假定被研究体系是封闭体系，介质处于热力学平衡状态；已知所有组分的总浓度和所分析元素和各组分之间发生的全部化学反应的平衡常数。这样便可通过对一系列代表这些反应的方程组求解而计算出分析元素的形态。如，采用计算法求海水中汞无机络合物主要存在形态的生成分数^[6]。

已知汞在海水中存在下列络合平衡



可依次得到：

$$\begin{aligned} [HgCl^+] &= \beta_1 [Hg^{2+}] [Cl^-] \\ [HgCl_2] &= \beta_2 [Hg^{2+}] [Cl^-]^2 \\ [HgCl_3^-] &= \beta_3 [Hg^{2+}] [Cl^-]^3 \\ [HgCl_4^{2-}] &= \beta_4 [Hg^{2+}] [Cl^-]^4 \\ [Hg(OH)_2] &= \beta_5 [Hg^{2+}] [OH^-]^2 \end{aligned}$$

$$[\text{Hg}(\text{OH})_2] = \beta_2^1 [\text{Hg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

以上络合平衡中各级积累稳定常数 β_1 、 β_2 等可查表得到，海水中的 pH 值（OH⁻ 的浓度）以及 Hg 和 Cl 的总浓度很容易通过测量得到，由此可计算出海水中汞无机络合物主要存在形态的生成分数。

计算结果表明，海水中 HgCl_4 、 HgCl_3^- 、 HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 的生成分数分别为 0.7947、0.1589、0.0449 和 0.0014， $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 和 Hg^{2+} 的生成分数很小，可忽略不计。

由于电子计算机的高速发展，促成了这种用数据导出内在规律的计算方法的实现。计算机可在几分钟之内计算出体系中各种元素形态的浓度及其百分比。目前数学计算模型已经有不同版本的计算机软件，如 REDEQL、MICROQL、MINEQL、WATEQ、MINTEQ 等系列。理论计算法得到的结果可用直观图形表示，如水样有 E-pH、PE-pH 图，lgc-pH 图和 lgc-PE 图，它们描述了待测元素的形态分布。计算法的优点是简便、快速、不需要做实验或仅需少量辅助性实验，但此法具有以下局限性。

① 不能准确处理体系中所有的化学反应。因为有的反应是不可逆的，根本无平衡状态存在。

② 所用的常数欠准确。因为许多热力学数据和各种反应的平衡常数不全。

③ 忽略了一些动力学因素的影响。采用计算法的前提是假定介质处于热力学平衡状态，但是实际上介质是处在一个连续流动的开放体系（如天然水体），它在动力学上并未完全达到平衡，只可用局部平衡的概念作近似处理。因此，分析结果欠准确，只能反映局部环境短期内主要变化趋势和预测可能达到的极限状态，不能代表环境体系的真实情况。

2. 实验方法

对于比较简单的化学形态分析，某些方法可直接完成，如用分光光度法分析某些同一元素的不同价态，阳极溶出伏安法分离分析稳定态与不稳定态金属等。而对于复杂的化学形态分析，则需要测定方法与分离富集方法相结合，并且是多种分离富集、分析方法的联用。用于形态分析的实验方法（包括检测和分离富集技术）通常有如下几种。

（1）电化学分析方法 电化学方法是痕量元素形态研究的强有力手段，已做过 Ag、As、Au、Bi、Br、Cd、Cr、Cu、Mo 等 30 多种元素的形态分析。

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、不稳定的络合物和与胶体结合的不稳定金属，通常被认为是主要的毒性形态，在电化学中被称之为电极有效态（Labile-metal），即它们可在电极上还原沉积，而被称为惰性态（Inert-metal）的稳定态金属则不能。因此，利用它们这一不同的电极行为特征，采用电化学方法，可区分稳定态与不稳定态金属形态。阳极溶出伏安法（ASV）是形态分析中用得较多的一种电化学分析法，用 ASV 可直接测量出样品中元素的不稳定态，然后将样品经过化学处理后再测量元素的总量，由差减法可求得元素的稳定态含量。该法已被用于 Cu、Pb、Zn、Mn、Cr、Ti、Sb、Bi 等元素的形态分析。ASV 可将待测物从大体积试样富集到微小体积电极中（或微电极表面）使电极中被测物浓度得到大大提高，此外因电解富集时间长（1~10 min）而溶出时间较短（以 50~200 mV/s 的电压扫描速度进行），使溶出电流大大增加，分析灵敏度高，检测限可达到 10^{-12} mol/L。

元素的氧化还原态（价态）的区分对于形态研究也是十分重要的，因为元素的价态能影响其毒性、吸附和迁移行为。表 4-1^[7] 显示了天然水中某些物质的毒性和电化学活性的关系。

表 4-1 天然水中某些物质的毒性和电化学活性

物 质	毒 性	电化学活性	物 质	毒 性	电化学活性
As (Ⅲ)	高	高	Cu ²⁺	高	高
As (Ⅴ)	低	低	CuCl ₂	高	高
Cr (Ⅲ)	低	低	CuCO ₃	高	高
Cr (Ⅵ)	高	高	Cu ²⁺ -灰黄霉酸	低	低
Tl (Ⅰ)	高	高	Cu ²⁺ -腐殖酸-Fe ₂ O ₃	中等	中等
Tl (Ⅲ)	低	低	Cu ²⁺ -DMP	高	低

DMP: 2,9-二甲基-1,10-菲咯啉

由表中可见,元素的价态不同,毒性也不同,而毒性又影响其电化学活性。因此,利用它们电化学活性的不同,用极谱法或阳极溶出伏安法测量时,通过控制电极电位或沉积电位,可分离分析元素的氧化还原态。

此外,通过极谱波半波电位($E_{1/2}$)和ASV峰电位的移动,还可以研究络合物的稳定性。例如,海水中Cu的ASV峰电位比在硝酸盐或醋酸盐介质中负移约200 mV,这反映了Cu(Ⅰ)-Cl络合物比Cu(Ⅱ)-Cl络合物的稳定性要高,因为在高氯化物介质中,Cu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,Cu(Ⅱ)却发生在夺得两个电子的阶段。

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,如不能用ASV区别Cd²⁺、CdSO₄、CdCl⁺、CdCO₃。但是离子选择电极由于灵敏度较低而使其应用受到限制。近几年来发展起来的化学修饰电极,由于具有电化学传感、选择富集与分离等功能,是形态分析中一项十分有潜力的技术。Agraz等人^[8]应用化学修饰电极法,即将Amberlite IRC-718型树脂(含亚氨基二乙酸)修饰到碳糊电极上,利用水中有机物与亚氨基二乙酸基团的交换反应对有机络合态铜的形态进行了分析。

(2) 光谱方法

① 分光光度法。作为一种传统的分析方法,分光光度法可直接分析某些同一元素的不同价态,如Cr⁶⁺、Cr³⁺的分析。利用一定条件下二苯碳酰二肼与Cr⁶⁺显色生成紫红色络合物,而与Cr³⁺不显色,用分光光度法测量Cr⁶⁺的含量。再将Cr³⁺氧化成Cr⁶⁺后,用同一方法测定Cr的总量,通过差减法求出Cr³⁺的含量。分光光度法还可用于Fe²⁺、Fe³⁺,As³⁺、As⁵⁺等元素的价态分析。分光光度法进行形态分析的关键在于显色体系的选择。

② 原子吸收光谱法。火焰原子吸收光谱法(FAAS)和石墨炉原子吸收光谱法(FGAAS)均只能检测元素的总量,不能直接用于元素的形态分析,但利用它们具有简便、快速(如FAAS)、灵敏度高(如FGAAS)的特点常将其与其他分离富集技术相结合,测量元素的不同形态。即先将元素的不同形态分离后,再以AAS法进行测定。

氢化物原子吸收光谱法(AAS法与氢化物发生技术的联用),则可直接用于能生成氢化物的某些元素的价态分析,如As、Se、Sb等。利用这类元素中的某一价态在一定的酸度条件下与硼氢化钾生成氢化物,而另一种价态在此条件下不发生此反应,将所生成的氢化物导入到吸收管后加热分解为蒸汽原子,通过测量原子对特征谱线的吸收程度求得其含量。另一种价态的含量可通过改变生成氢化物的条件或通过测总量后用差减法得到。

③ 原子发射光谱法(AES)。AES是一种古老的光谱分析方法,由于等离子体技术的发

展又焕发青春。常用的等离子体光源有电感耦合等离子体 (ICP)、直流感耦等离子体 (DIP)、磁感耦等离子体 (MIP)。其中 ICP-AES 灵敏度较高, 应用较广泛, 将其与分离富集技术联用, 可用来检测常见元素和 AAS 难以测定的元素, 如: 钒、硅以及稀土元素的形态。

④ 荧光光谱法。荧光光谱法的灵敏度比吸收光度法高 $10^3 \sim 10^4$ 倍, 且光谱线简单, 选择性好, 已应用于形态分析。如采用荧光猝灭法研究天然水中铜与腐殖酸的相互作用^[9]、氢化物无色散原子荧光法测定水中痕量铋(Ⅲ)和铋(V)^[10]、流动注射冷蒸气原子荧光法顺序测定天然水中的无机汞和甲基汞^[11]。

(3) 色谱法

① 高效液相色谱法 (HPLC)。HPLC 因其具有可以进行室温下的液相分离, 并且对流动相和固定相均可进行调整和改变, 以改善分离状况的特点, 已被用来分析汞的形态。研究镍与腐殖酸、富里酸的络合情况, 测定四乙基铅和四甲基铅等。

② 气相色谱 (GC)。GC 广泛应用于金属及金属有机化合物的分析, GC 的本质决定了它比较适合于挥发性金属和金属有机物的分析, 对于难挥发金属及其金属有机物, 则需要利用衍生化方法使其转变成挥发性的化合物。目前该法已应用于痕量 As(Ⅲ)和 As(V), 海水中的二丁基锡和三丁基锡以及其他元素的形态分析。

③ 离子交换色谱法 (IC)。IC 是基于流动相中的阳离子分析物与固定相中的带负电的功能团反应 (阳离子交换) 或阴离子分析物与带正电的功能团反应 (阴离子交换) 对分析物进行分离。在高性能类型中, 在高分子的颗粒表面涂上离子交换剂。传统的离子色谱法仅限于用离子交换分离和电导检测, 分析简单的无机阴、阳离子。近几年来, 随 IC 仪器的智能化, 与多种检测器进行匹配, 与 HPLC 兼容, 与 AAS、质谱 (MS) 等离子发射光谱等的联用, 使 IC 进一步广泛地应用于形态分析, 如应用于饮用水中铝的形态分布, 环境水体中 $\mu\text{g/L}$ 数量级的金属氰化物 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ 以及有机砷和有机硒的分析。

④ 高效毛细管电泳 (HPCE)。HPCE 是近十几年迅速发展起来的一种新型分离分析技术, 可进行多种元素价态与形态的同时测定。

目前用于元素形态分析的 CE 检测器主要是紫外检测器, 用于元素形态分离的模式是毛细管区带电泳 (CZE), 又叫毛细管离子分析 (CIA)。CZE 是基于分子质荷比的差异而使分析物得到分离, 具有取样量少、分离效率高且不存在柱材料影响金属络合平衡的特点。除直接检测具有发色团的无机离子及其无机和有机络合物外, 间接紫外检测法还为自身没有发色团的无机离子及其无机和有机络合物提供了可能的检测方式。间接紫外检测是指在缓冲液中加入具有紫外吸收的物质, 当那些没有或有很小紫外吸收的分析物通过检测窗口时引起吸光度的减小, 从而得到检测。CZE-UV 目前已应用于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$ 的络合物, 铝的络合物, 硒、铅、砷、锡、汞的无机和有机化合物, $\text{Cr}(\text{III})/\text{Cr}(\text{VI})$ 的形态分析。该法的不足之处是, 由于毛细管的内径仅有几十到一百微米, 紫外吸收的光程小, 因此灵敏度不够高。

(4) 联用技术 联用技术常常是将高选择性的分离技术与高灵敏的检测技术结合在一起, 与单一的检测技术相比, 在灵敏度, 准确度和分析速度等方面都有很大的改善。如气相色谱与元素选择性检测器联用技术的迅速发展使得环境过程中的有机金属化合物, 如四烷基铅、三烷基铅及二烷基铅 (烷基为甲基或乙基), 以及四、三、二烷基锡 (烷基为甲基或丁

基)等的不同分子形式的直接鉴定(即形态分析)成为可能,正是利用这些技术从海底沉积物、水、鱼中发现了烷基铅类化合物,以及其他环境样品(包括污水及泥渣)中发现丁基锡类化合物。联用技术的应用是形态分析方法的发展趋势。

① 气相色谱与元素选择性检测器联用^[12]。GC 填充柱和毛细管柱已广泛用于有机金属化合物的分离。对于挥发性金属有机化合物可直接分离,大多数金属有机物(主要是离子型,如二、三烷基铅和锡)不具有挥发性或沸点高,需衍生化成挥发性物质,以适合 GC 分离。常用的衍生化技术是氢化和烷基化,其中氢化只限于砷、锑、铋、锡、铅、硒、锗及碲等易形成共价氢化物的元素,烷基化应用对象主要是离子型金属有机物。 NaBH_4 和 Grignard 试剂分别是常用的氢化和烷基化试剂。GC 比较容易与元素选择性检测器联用,如将 GC 流出物用传输线直接引入检测器。这种联用技术可直接进行形态的分离和分析。

气相色谱与原子吸收光谱法联用(GC-AAS)技术选择性高并有较高的灵敏度,目前应用最为广泛,可用于大多数金属元素的形态分析。如用 GC-GFAAS 分离、分析烷基锡(甲基锡、二甲基锡、三甲基锡);气相色谱-冷原子吸收光谱法(GC-CVAAS)分离、分析各种不同形态的有机汞(甲基汞、乙基汞、苯基汞)。

在气相色谱与原子发射光谱联用(GC-AES)技术中以 GC-MIP-AES 的应用最为广泛。因为 MIP 的两个基本特性便于和 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,恰好与 GC 的柱流出量相匹配,另外,由于 MIP 的等离子体气和 GC 载气相同而使得样品容易引入。GC-MIP-AES 分离、分析金属形态具有较高的灵敏度,如有机锡的最低检出限可达 $0.10 \sim 6 \text{ pg}$ 。此外,GC-ICP-AES 联用技术也成功应用于大气样品中的甲基汞类化合物及汽油中的烷基铅的分析。

气相色谱-表面发射火焰光度检测(GC-FPD)联用检测技术对于挥发性烷基金属化合物的分离与测定具有特效。江桂斌将洁净石英玻璃表面引发的分子发射原理用于定量分析,用于水样中有机锡、铅、锗的测定,灵敏度较原有检测器检测限提高 $100 \sim 1000$ 倍。

气相色谱与质谱联用(GC-MS)该法虽然灵敏度不及上述几种方法,但能实现分离与鉴定一体化,在形态分析中具有不可取代的独到之处。

② 高效液相色谱与元素选择性检测器联用^[12]。GC 及其联用技术只能限于挥发性的金属有机物以及能够衍生化成低沸点的、稳定的相应物质的金属有机物的分析,而 HPLC 可分析 GC 不能分析的化合物。目前所有和 HPLC 联用的检测系统中,以原子光谱和质谱最引人注目,已证实最适合于金属的形态分析。

高效液相色谱与原子吸收光谱检测系统联用的关键在于如何解决大体积的流动相(或称 HPLC 流出物)的原子化,以及原子化室(包括火焰原子化、石墨炉及等离子体原子化)是否具有处理流速为 $0.1 \sim 3.0 \text{ ml/min}$ 溶剂的能力。通常的做法是雾化法,将 HPLC 的液体流出物转变成气溶胶,以便能引入到火焰、石墨炉中。利用 FAAS 法所具有的高选择性及易接受液体样品的特点,HPLC 与之联用在有机金属化合物的形态分析中应用很多。HPLC-GFAAS 与 HPLC-FAAS 比较,虽然接口技术较为复杂,但灵敏度要高得多。该技术已成功用于测定龙虾、鲑鱼、肝油及人尿中的有毒砷化合物形态分析。

高效液相色谱与电感耦合等离子体及质谱联用(HPLC-ICP-MS)是目前人们公认的最灵敏、选择性最高及最可靠的色谱检测系统,尤其适合于元素及同位素分析。HPLC-ICP-MS 联用技术已广泛地用于环境化学中的金属形态分析,其中包括对 38 种海藻中的砷进行形态分析以及鱼组织和尿样中含砷化合物分析,有机锡的分析,以及金属蛋白中的汞,食品

中的镉和血液中的铅的形态分析等。

(5) 分离富集技术

① 萃取法。脂溶性金属化合物是重金属可能的极毒形态，在脂肪中的溶解度大，能迅速扩散穿过生物膜进入生物体组织内，并且容易积累。烷基汞化合物、黄原酸酯（选矿剂）、8-羟基喹啉酮（农药中存在）即为这类化合物。采用萃取法可将脂溶性化合物萃取到有机相与其他形态分离后，再进行检测。萃取法也可用于同一元素的不同价态分析。例如，用二乙基二硫代氨基甲酸盐-甲基异丁酮（DDTC-MIBK）萃取体系分离 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 。DDTC 与 Cr^{6+} 生成络合物，被 MIBK 萃取，与 Cr^{3+} 分离，用原子吸收光谱法测定。

② 离子整合树脂交换法。金属胶体态和离子态的区分常用这一方法，主要是通过化学作用、离子态被树脂交换，胶体态不被交换而达到分离的目的。例如，将水样通过 Chelex-100 整合树脂吸附，用 1 mol/L HNO_3 洗脱，于洗脱液中测量离子态金属的含量，而胶体态金属不被树脂截留，可于流出液中测量其含量。

③ 吸附法。吸附法可分为静态吸附和动态吸附两大类，吸附机理随吸附剂的结构、性能不同而不同，利用吸附剂特有的功能团、表面净电荷、表面键能、表面特定孔径等与待分离富集元素形成配位化合物、离子缔合物或形成物理吸附可达到分离富集特定元素特定形态的目的。如利用巯基棉富集 GC/AAS 联用测定水中丁基锡；利用聚酰胺富集分离 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ ，无机汞等；利用藻和浮萍分离富集 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ ， $\text{Se}(\text{IV})$ 和 $\text{Se}(\text{VI})$ 。20 世纪 90 年代，注重对吸附剂的改性，以提高分离富集的选择性，如利用甲醛改性绿茶分离富集无机汞、烷基汞和苯基汞；利用交联壳聚糖（甲壳素改性产物）进行铬、镉、硒的形态分离富集。近年来，文献还报道了用纳米材料分离富集元素的不同形态。

④ 超滤、渗滤、渗析分离法。超滤膜、透析膜的孔径分别为 1~15 nm、1~5 nm，元素胶体态的直径为 10~500 nm，因此，利用超滤、渗滤、渗析可以分离元素的胶体态与离子态。

⑤ 流动注射预富集。近年来流动注射系统因其简单、快速、试剂和试样的消耗量少、仪器结构简单、操作简便、能与多种检测手段联用而受到重视，其方法是将液体样品注入到一流动的、非间隔连续载流中，形成一个带，传送到检测器中进行分析，是一种高效率的溶液处理技术，可将溶液和显色剂、氧化还原剂的混合，分析溶液的输送结合为一体。将其与分离富集技术联用，可用于分离检测元素的各种化学形态，如用流动注射在线固相萃取预富集 AAS 法测定铁的价态等^[13]；用 FI-CEM（阳离子交换微柱）来检测 $\mu\text{g/L}$ 级的 $\text{Cu}(\text{II})$ ；用 FI-AAS 检测粉尘中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和总铬^[14]。

3. 实验方法在天然水溶解态重金属元素形态分析中的应用

(1) 样品的处理 进行形态分析时，水样的处理通常采用光解氧化法，这种处理又分两种情况：

① 在天然 pH 值下，用紫外光照射样品，仅仅破坏样品中有机键合金属，使之成为游离态。

② 试样先酸化，后用紫外光照射，样品中元素所有的稳定形态均被破坏，成为游离态。

(2) 天然水中溶解态重金属元素的形态 天然水中的重金属分为悬浮态和溶解态（颗粒态）两大类。Rlorenc 和 Batley 又将溶解态重金属分为以下 7 种形态，简单水合金属离子、简单无机物络合物、简单有机络合物、稳定无机络合物、稳定有机络合物、无机胶体吸附物和有机胶体吸附物。

(3) 分离、分析步骤

① 取一定体积的水样通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜过滤，将金属颗粒态与溶解态分离，滤液用于分析溶解态金属形态。

② 取 20 ml 水样，用 HNO_3 酸化，加入 1% 过氧化氢，用紫外光照射，用 ASV 法测定溶解态金属的总量。

③ 取 20 ml 水样，在天然 pH 值下，用 ASV 法测不稳定态金属。用步骤②减去步骤③的测量结果，可得到稳定态金属的含量。

④ 取 20 ml 水样，在天然 pH 值下，加 1% 过氧化氢，用紫外光照射，用 ASV 法测不稳定态金属与有机键合金属（包含稳定有机络合物、有机胶体吸附物）。用步骤④减去步骤③的测量结果，可得到有机键合金属形态。金属稳定态含量减去有机键合金属形态量可求出无机稳定态金属含量（包括稳定无机络合物、无机胶体吸附物）。

⑤ 取 20 ml 水样，用 5 ml 己烷-20% 正丁醇萃取脂溶性金属形态。然后将水相酸化，用紫外光照射，用 ASV 测水相中溶解态金属总量。与步骤②未被萃取测得的溶解态金属总量比较，可得到脂溶性金属形态的含量。

⑥ 利用超滤、渗析将金属胶体态与非胶体态分离。将胶体部分酸化，用紫外光照射，用 ASV 可测得胶体态金属（有机胶体、无机胶体吸附物）含量；胶体不酸化，直接用紫外光照射，用 ASV 可测得金属有机胶体吸附物形态含量。稳定有机态金属（有机键合金属）含量减去金属有机胶体量，无机稳定态金属量减去无机胶体金属量分别为稳定有机络合物与稳定无机络合物含量。

第二节 元素的化学形态分析

由于元素在基体中以各种化学形态存在，各种化学形态处于动态平衡中，随着基体的物理化学条件的变化，各种化学形态不断发生转化，而且有些化学形态的元素浓度极低，有时低至 $\mu\text{g/L}$ (痕量) 乃至 ng/L (超痕量)。所用的方法也必须是选择性好、回收率高、灵敏度高、准确度高、重现性好的痕量或超痕量分析方法，所以一般方法难以检测。这些都增加了化学形态分析的困难。随着化学形态分析方法的不断完善与进步，用各种方法直接分析元素化学形态的范围将不断拓宽，分析的结果越来越准确可靠，这是毫无疑问的，但要直接鉴定复杂体系中所有元素的各种化学形态是非常困难的。因此，根据热力学平衡与模式计算化学形态，是获取与了解有关元素价态、络合态等化学形态及其分布信息的重要途径。下面就不同的元素来讨论其化学形态分析方法。

一、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

一般来说，汞的化合物[除 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 外]溶解度很小，这种性质直接影响它在环境中的赋存形态和迁移性及其迁移转化规律。汞的天然来源为含汞原矿，在风化作用下，汞以固体微粒等形态进入环境中，进入土壤中的汞可以被植物吸收，也可以挥发进入大气，还可以被降水冲入地面水和地下水中。大气中气态和颗粒态汞随风飘散又可沉降到地面或水体中。

水体中汞主要存在于沉积物中，且水中汞主要被悬浮物吸附，影响吸附的主要环境因素是 pH 值及颗粒物的含量。在河流底质中，汞主要是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 (MeHg^+)，甲基汞可

溶于水，因此又从底泥回到水中。水生物摄入甲基汞，可在体内积累，并通过食物链不断富集，受汞污染水体中的鱼，体内甲基汞可比水中的多上百倍。水病就是人长期食用含有汞和甲基汞的水体污染鱼而造成的。环境中汞在大气、土壤、水之间就是这样不断迁移和转化的。

2. 汞的形态及其毒性

自然界的汞主要以单质汞(Hg)、无机汞(Hg^+ 、 Hg^{2+} 盐及其配合物)和有机汞(烷基汞、苯基汞)的形态存在。汞对人体和动物的危害与汞的化学形态有直接的关系，不同形态的汞的毒性大小和对生物的作用差异很大。元素汞毒性不大，通过食物和饮水摄入的金属一般不会引起中毒。但金属汞蒸气有高度扩散性和较大脂溶性，侵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，可以通过血脂屏障进入脑组织，然后在脑组织中被氧化成汞离子，并在脑组织中蓄积，损害脑组织。在其他组织中的金属汞也可被氧化成离子状态并转移到肾中蓄积起来。无机汞化合物中汞有剧毒，甘汞毒性较小。因汞化合物在水中溶解度较小，低浓度的汞化合物进入胃肠道，因难于被吸收，不会对人体构成危害。但可溶性无机汞可通过消化道进入人体后，容易在肾脏和肝脏中蓄积，就具有较高的毒性。有机汞很容易溶于有机物中，特别是溶于细胞膜或脑组织的类脂里，其碳-汞共价键不易破坏，对生物体造成极大危害。例如烷基汞化合物能通过胎盘屏障进入胎儿组织，毒害胎儿，造成胎儿死亡、畸形、个体弱小等。

(二) 汞的化学形态分析方法

1. 改性绿茶吸附汞——汞的形态分析^[14]

在 $\text{pH}=5$ 的溶液中用改性绿茶吸附无机汞，与有机汞分离；在 $\text{pH}=1$ 的溶液中吸附有机汞，然后分别以 1.5 mol/L 、 3.0 mol/L 和 6.0 mol/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出限(3 σ)分别为 54 ng/L 、 81 ng/L 和 50 ng/L ，变异系数为 3.6%、2.7% 和 3.3%。标准曲线的线性范围为无机汞 $0 \sim 40 \text{ } \mu\text{g/L}$ ，烷基汞 $0 \sim 32 \text{ } \mu\text{g/L}$ ，苯基汞 $0 \sim 28 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

(1) 仪器与试剂 F732 测汞仪，DF801 pH 值计，LD₅-2A 离心机，磁力搅拌器。

硫酸汞贮备液(含 $\text{Hg } 1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$)、氯化甲基汞、氯化乙基汞和醋酸苯汞贮备液(各含 $\text{Hg } 0.1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$)分别以 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸逐级稀释成含 $\text{Hg } 0.1 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 的操作溶液；硼氢化钾溶液(1%，W/V)含 0.5% 氢氧化钾，过滤后使用；三氯化铁溶液(含 $\text{Fe } 1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$)含 1% $\cdot\text{ml}^{-1}$ 盐酸；硫酸、盐酸和氢氧化铵均为优级纯；除甲醛为化学纯外，其余试剂均为分析纯；二次蒸馏水。

(2) 改性绿茶的制备 在圆底烧瓶中按每 1 g 茶叶加 5 ml 40% 甲醛和 20 ml $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸的比例加料，于 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中搅拌 2 h，离心，倾去清液，用 2 次水洗涤 3 次，在 $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 6 h，过 160 目筛分，备用。

(3) 分离富集与测定 10 ml 试液调 $\text{pH}=5$ ，加入 20 mg 改性绿茶，搅拌 6 min，离心得清液①和沉积物①。沉积物①加 2 ml 水，调 $\text{pH}=10$ ，加 1 ml KBH_4 测定无机汞。含有机汞的清液①调 $\text{pH}=1$ ，加 20 mg 改性绿茶，搅拌 8 min，离心得清液②和沉积物②，弃清液②。沉积物②加 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸 2 ml，搅拌 10 min，离心得清液③和沉积物③。调清液③的 $\text{pH}=2$ ，加 1.5 ml 氯化铁溶液和 1 ml KBH_4 测定烷基汞。沉积物③加 2 ml 水，以测烷基汞的方法测定苯基汞。

2. 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^[15]

1~4 L 水样调 pH 值为 2.5, 以 15 ml/min 流速通过装 1 g 树脂的交换柱。用 5% 硫脲酸性溶液, 以 0.4 ml/min 流速淋洗, 收集 25~25 ml 淋洗液, 取一部分加入 10 ml 5% 硫脲溶液和 10 ml 20% 氢氧化钠, 测无机汞 (加 10% 氯化亚锡 2 ml) 和总汞 (加含 6000 mg/L 镉的 10% 氯化亚锡 2 ml), 差减法求出有机汞。测定重蒸去离子水、自来水、雨水和河水, 检出最低平均含无机汞 10 ng/L, 有机汞 2 ng/L, 河水有机汞回收率为 84%。其余在 91% 以上, 相对误差小于 4%。若以 10L 水样富集, 将能测定 0.2 ng/L 汞。

(1) 试剂和测定装置 除盐酸是优级纯, 氯化甲基汞是 98% 纯度外, 其余试剂均为分析纯。溶液用重蒸去离子水配制。

氯化汞标准贮备液 1000 mg/L Hg。

氯化甲基汞标准贮备液 100 mg/L Hg。

低浓汞标准溶液由上贮备液稀释现配。

硫脲酸性溶液: 5% (W/V) 并在 100 ml 溶液加 1 ml 浓盐酸。

氢氧化钠溶液: 20% (W/V) 配制后通净化空气除残汞。

还原剂 I: 10% (W/V) 氯化亚锡溶液, 配后通净化空气除残汞。

还原剂 II: 10% (W/V) 氯化亚锡、6000 mg/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水氧化型, 粒度 40~50 目。用 2 mol/L 氨水 3 次浸泡, 洗至中性, 用 3 mol/L 硫酸 3 次浸泡, 淋洗除残汞后使用。

测定装置由 590 型测汞仪, 自动毫伏记录仪, 汞蒸汽发生瓶等组成。管路连接严密, 死体积减至最小。

(2) 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, 还及时更换测定装置中干燥剂及活性炭, 并避免器皿和环境的汞污染。玻璃仪器用 1+2 硝酸浸泡过夜, 重蒸去离子水冲净。汞蒸汽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, 测定装置及树脂柱均密闭放置。

① 装柱。柱用内径 5 mm 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 1 g 装入柱内。用 5% 硫脲酸性溶液以 0.4 ml/min 流速淋洗至无汞, 再用少量水洗去残留硫脲。

② 交换富集。将树脂柱接在水样贮瓶下口, 水样酸调至 pH 值为 2.5。让一定体积水样以 15 ml/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。将交换后树脂接分液漏斗下口, 用 5% 硫脲酸性溶液 0.4 ml/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尽柱内残汞, 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 50 ml 汞蒸汽发生瓶加入一定体积淋洗液, 10 ml 5% 硫脲酸性溶液及 10 ml 20% 氢氧化钠。将该瓶装进测定装置, 注入 2 ml 还原剂, 振荡 1 min, 静置半分钟后通入流速 2 L/min 的净化空气, 记录汞峰值。从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)。经换算得水样无机汞和总汞含量, 两者差减得水样有机汞含量。

3. 交联壳聚糖分离, 冷原子吸收分光光度法测定环境水样中痕量无机汞^[16]

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。该方法的线性范围为 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 (3 δ) 为 7.8 ng/L, 相对标准

偏差小于6%。

(1) 仪器 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。

(2) 试剂

① 交联壳聚糖 称取 6.0 g 可溶性壳聚糖溶于 320 ml 1% 的醋酸溶液中, 剧烈搅拌的同时, 缓慢加入 6 ml 环氧氯丙烷; 然后, 逐渐滴加 50 ml 5% 的氢氧化钠, 继续反应 18 h, 直到生成一白色固体, 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 0.075 mm 分样筛筛分后备用;

② 标准无机汞贮备液 [1 g/L Hg(II), 日本和光纯药工业株式会社制], 将标准溶液以 0.5 mol/L 盐酸稀释, 配制成 0.1 mg/L Hg 的操作液;

③ 2% (W/V) EDTA 溶液, 称取 2.0 g EDTA 络合剂, 用水溶解并定容至 100 ml;

④ 1% (W/V) 硼氢化钾溶液 在 20 ml 水中溶解 0.2 g 氢氧化钠, 加入 1.0 g 硼氢化钾, 溶解后过滤, 定容至 100 ml。该试剂在使用前配制;

⑤ 盐酸、氢氧化钠等试剂均为优级纯; 所用水均为石英亚沸水。

(3) 富集分离及测定步骤 取待测水样, 加入 3.0 ml 2% 的 EDTA, 将试液 pH 值调为 5, 加入 10 mg 交联壳聚糖, 振荡 12 min。以 0.45 μ m 滤膜抽滤, 并以适量水淋洗; 再用 10 ml 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 0.2 ml (1:3) 盐酸和 0.2 ml 1% 硼氢化钾溶液直接还原测定。

4. 两次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定雨水中不同形态汞^[17]

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金丝捕汞管中, 然后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。该方法的最低检出限为 0.5 ng/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) 主要仪器和试剂 GX-5 型微机测汞仪 (地质矿产部北京地质仪器厂生产); 0~220V 变压器; 镍铬丝线圈 (镍铬丝直径为 0.5 mm, 线圈密度 10 匝 $\cdot$ cm⁻¹); 带流量计的抽气泵; 石英玻璃做的 250 ml 还原瓶; 聚四氟乙烯漏斗 (直径 35 cm); 1000 ml 聚四氟乙烯采样瓶; U 型干燥管; 金丝捕汞管。

10% SnCl₂ 溶液: 称取 10.0 g 分析纯氯化亚锡, 溶于 10 ml 优级纯浓盐酸中 (加热助溶), 用两次蒸馏水稀释至 100 ml; 10% KBH₄ 溶液: 称取 10.0 g 分析纯硼氢化钾, 溶于 100 ml 两次蒸馏水配制的 3% NaOH 溶液中; 12% NH₂OH $\cdot$ HCl 溶液: 称取 12.0 g 分析纯盐酸羟胺, 溶于 100 ml 二次蒸馏水中; BrCl 溶液: 称取 11.0 g 分析纯 KBrO₃ 和 15.0 g 分析纯 KBr, 溶于 200 ml 二次蒸馏水中, 轻轻旋转烧杯, 同时缓慢加入 800 ml 优级纯浓 HCl, 操作时应小心, 因为在操作过程中产生热量和有毒烟雾, 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 0.0135 g 氯化汞(A.R.), 溶于 5 ml 10% 硫酸及 1% 重铬酸钾溶液中, 用二次蒸馏水稀释至 100 ml, 得 0.1 mg $\cdot$ ml⁻¹ 汞标准贮备液; 汞的标准使用液, 临用时用贮备液配制; 饱和汞蒸气: 500 ml 玻璃瓶中加入 10 ml 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 至 60 目筛, 取两筛之间的氧化铝和两倍量的硝酸银 (A.R.) 置于瓷坩埚中, 充分搅匀, 置马弗炉中升温至 800 $^{\circ}$ C 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; 分析纯无水氯化钙。

(2) 试剂除汞方法 将配好的氯化亚锡溶液置于还原瓶中, 以 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 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。

(3) 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 ($>700^\circ\text{C}$) 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, 一方面排除了干扰物质对分析的影响; 另一方面可以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, 从而提高了分析方法的精密度和准确度。

雨水中不同形态汞的分析步骤如下。

第一步, 取 100 ml 雨水样品置于 250 ml 的石英玻璃制作的还原瓶中, 加入 5 ml 优级纯浓 HNO_3 , 摇匀后再加入 5 ml 10% SnCl_2 溶液, 以 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度通入不含汞的载气 30 min, 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 型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。

第二步, 另取 100 ml 雨水样品置于 250 ml 还原瓶中, 加入 5 ml 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, 步骤二与步骤一分析结果之差代表雨水中次活性汞的含量。

第三步, 再取 100 ml 雨水样品置于 250 ml 还原瓶中, 加入 5 ml BrCl 溶液, 放置 2 h, 再加入 5 ml 12% 盐酸羟胺溶液还原过剩的氧化剂, 最后加入 5 ml 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, 步骤三与步骤二之差代表雨水样品中惰性汞的含量。

在分析样品的同时, 还应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 100 ml 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 100 ml 二次蒸馏水进行试剂空白测定。

5. 氢化物发生-低温捕集-原子吸收光谱法检测 $\text{Hg}(\text{II})$ 、一甲基汞离子、二甲基汞、二乙基汞^[18]

通过氢化物发生使样品挥发, 在 Chromosorb GAW-DMCS 上涂有 10% SP 2100 的液氮捕集阱中捕集和分离, 电加热后按分子量增加顺序解吸, 再用 AAS 在 252.7 nm 处检测。该方法对三种有机汞化合物的绝对检测限为 50 pg, $\text{Hg}(\text{II})$ 为 110 pg, RSD 为 3%~7%, 线性范围为 0.05~5 ng Hg, 用于蜀葵和大叶藻的测定时 $\text{Hg}(\text{II})$ 、甲基汞和二甲基汞的回收率分别为 43%、90%、81%。

(1) 仪器装置 氢化物发生反应烧瓶 (5 cm×4.5 cm 圆底, 11 cm×2.5 cm 颈, 总容量 100 ml), 聚四氟乙烯 (PTFE) 输送管, 冷阱, 石英炉, 哈密顿四通阀 (No. 86731), 派热克斯阱上绕有镍铬丝 (26 号, $0.088 \Omega/\text{cm}$ 电阻), PTFE 管 (2.5 mm 内径) 外套 3 mm 内径的聚乙烯管, 聚乙烯管上绕有镍铬丝 (32 号, $0.35 \Omega/\text{cm}$ 电阻), 再用聚四氟乙烯缠绕以绝缘; 石英炉 (15 cm×8 mm 内径) 上缠有 1 mm 宽的石英带, 再用双层 26 号镍铬丝缠绕, 然

后用 2.0 cm 宽的 Waletex 高温玻璃绒 (wale, No.17-1730) 绝缘。

PE560 型原子吸收分光光度仪

汞空心阴极灯 (12 mA), 测定波长 253.7 nm, 狭缝 2 nm, HP-3392A 型积分仪 (参数为, 衰减为 2~5; 阈值为 4; 峰宽为 0.16; 记录纸速为 1.0 cm/min); 氦气流速为 140 ml/min。

(2) 试剂、玻璃仪器、塑料器具 二次去离子蒸馏水。所有玻璃仪器用 7% HNO_3 浸泡, 反应烧瓶依次用 1% (V/V) HNO_3 -0.002% (W/V) KMnO_4 溶液、1 mol/L HCl 和水清洗。吸移管尖在 NaBH_4 水溶液中浸泡一夜, 然后用 1 mol/L HCl 和水清洗。12% NaBH_4 水溶液 (W/V)。HCl 用等温蒸馏, 然后加入 33 μl 、6% 的 NaBH_4 到 50 ml、6.3 mol/L 的 HCl 中, 用 N_2 纯化 5 min 以除去汞。所有其他试剂 (除特别说明外) 均为分析纯。

1000 $\mu\text{g/ml}$ Hg 标准贮备液: 将 $\text{MeHgCl}(\text{AlFa})$ 、 $\text{Me}_2\text{Hg}(\text{AlFa})$ 和 $\text{Et}_2\text{Hg}(\text{AlFa})$ 溶解在甲醇中, HgCl_2 溶解在 0.1 mol/L HCl 中。所有的贮备液均保存在 4 $^\circ\text{C}$ 的阴暗处。

标准使用液 (10 ng/ μl) 和标准溶液 (0.1 ng/ μl) 通过稀释贮备液制得。标准使用液可放置至少 7 天, 标准溶液需每天配制。

(3) 操作方法 用移液管移 10 ml 水样和过量的 0.63 mol/L HCl 注入反应烧瓶中, 然后将标准溶液 (或样品提取物) 加入烧瓶中, 通氦气到沸腾的溶液约 30 s 以赶走烧瓶中的 O_2 , 然后用玻璃注射器将 0.8 ml、6% 的 NaBH_4 注入溶液中。在此过程中, 溶液主要被 HCl 和 NaBH_4 反应生成的 H_2 清洗, 最后的 pH 值为 10。反应烧瓶用哈密顿四通阀打开旁通管, 同时除去柱上的液氮, 柱上电压置于 15 V, 开启积分仪, 2 min 后, 达到 30 V。在最后的化合物洗脱后, 保持 2 min 以除去水分。在上述条件下保留时间依次为 $\text{Hg}(\text{II})$ (1.6 min)、 MeHg (2.6 min)、 Me_2Hg (3.0 min)、 Et_2Hg (4.0 min); 洗脱时温度为 50 $^\circ\text{C}$ [$\text{Hg}(\text{II})$], 75 $^\circ\text{C}$ (MeHg), 80 $^\circ\text{C}$ (Me_2Hg), 90 $^\circ\text{C}$ (Et_2Hg)。

6. 气相色谱-原子吸收光谱法测定汞形态^[19]

用二硫代氨基甲酸树脂吸附水中汞化合物, 硫脲洗脱后, 与二乙基二硫代氨基甲酸铵络合, 己烷萃取, 在四氢呋喃中与氯化四丁基镁反应, 丁基化产物经过涂有 DB-624 的毛细管柱, 用氦气作载气, 程序升温 GC 分离后, 用 AAS 在 184.9 nm 处检测。绝对检出限为 0.5 pg Hg (天然水中甲基汞和无机汞的检出限为 0.03 ng/L 和 0.4 ng/L)。

(1) 仪器装置 气相色谱为 Perlin-Elmer F-22 型 (Uberhagen, Germany), 配有来自 Varian 的 SPI 1093 柱头进样器 (Palo Alto, CA, USA)。另外, 原来作为注射装置的 Rheoclyne 六通阀现在改接分析柱出口以排出溶剂。此阀通过人工操作, 在溶剂峰过后切换, 气相色谱的操作条件见表 4-2。

进样器 (用玻璃绒绝缘) 和溶剂排除阀分别用电阻丝加热到 160 $^\circ\text{C}$ 和 100 $^\circ\text{C}$ 。分析柱为 30m $\times$ 0.53 mm (内径)。大孔柱是对挥发性物质, 上面涂有 3 mm 的 DB-624 膜 (J&W Scientific, Rancho Cordova, CA, USA)。He 气为载气, 流速 20 ml/min。当气相色谱流出液没有到达检测器时, 一种辅助气体以 20 ml/min 的流速通过阀、热分解单元和吸光容器。为了纯化载气、配气和辅助气体, 用一个 O_2 捕集器和一个水捕集器连接来捕集有机化合

表 4-2 气相色谱操作条件, He 气作载气, 20 ml/min, 注射体积 $\leq$ 15 ml

初次柱温/ $^\circ\text{C}$	50
初次升温速率/ $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	8 ^①
二次升温速率/ $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	20 ^②
最后柱温/ $^\circ\text{C}$	210
进样器温度/ $^\circ\text{C}$	160
溶剂转换阀/ $^\circ\text{C}$	5 ^③
切换时间/min	
实验结束时间/min	11 ^④

① 初次升温从 0 - 5 min;

② 二次升温从 5 - 11 min, 人工转换;

③ 阀门由人工转换;

④ 计算机控制转换从 5 - 11 min。

物。另外，为了除去 He 气中的汞，在气体输送线中安装一个铂-金网，从阀到热分解单元的输送线用电阻丝加热到 100 ℃ 以阻止分析物浓缩。热分解单元是一个电子石英加热炉，保持在 800 ℃ 以分解汞形态的衍生物。在热分解之后，汞原子进入检测器检测。

AAS 检测器包括来自 Perkin-Elmer 的稍作修改的汞流动注射系统 (FIMS)。通过吸收容积的最大一部分光直接通过安装角度为 45° 的石英板，到达太阳光挡板的光电管 (Hamamatsu R765W/CSI, Hamamatsu, photomcs, Hamamatsu city, Japan, 有一个铯碘阴极和石英窗口)，这个光电管仅对 160 ~ 200 nm 之间波长的光有强烈的响应，因此输出信号只与 184.9 nm 处的光强度成比例。余下的光 (大约 4%) 被石英板反射到另一个太阳光挡板的光电管 (Hamamatsu R1228, 有一个铯碲阴极和一个紫外玻璃窗口)，此光电管对 185 ~ 320 nm 之间的波长有响应。光电管的响应在 257.3 nm 比在 185 nm 大约高一个数量级，而在 253.7 nm 的汞线要比 184.9 nm 更为强烈，用这种管测量吸收就是为了反射先前的光线。吸收容积为一长 240 mm、2.5 mm (内径) 的透明的小容器。一种无活性熔融石英输送管 [0.53 mm (内径)] 和透明小容器连接输送流速为 20 ml/min 的氦配气，这是为了减少萃取柱带宽。信号通过计算机来输出。

(2) 试剂和材料 大部分试剂和材料见有关文献。甲苯在 184.9 nm 处有非常高的背景峰。在环己烷中，甲基汞和无机汞的相对萃取效率是 $(99 \pm 7)\%$ 和 $(104 \pm 5)\%$ ，这和甲苯没有明显的区别。NaOH (来自 Merck, Darmstadt, Germany) 以一水化物形式存在，NaCl (P.a. quality) 也来自 Merck, MeHgC 标准贮备液 (1000 mg/L Hg) (Merck) 和无机汞标准贮备液 (Hg^{2+} , 1000 mg/L) (Merck) 都由它们的氯化物来制备，并保存在温度为 4 ℃ 的阴暗处，使用前直接稀释贮备液配制标准液。

(3) 实验方法

① 预富集和洗脱。预富集、洗脱、提取和衍生等方法先前已有详细的报道，在此仪主要介绍改进的地方。地下水样用清洁的 1 L 聚四氟乙烯瓶 (来自 Nalgene) 小心采集。然后，分批加入预先净化过的二硫代氨基甲酸酯树脂，水样用磁力搅拌器搅拌 8 h，以使各种汞形态吸附在树脂上。预富集后，通过过滤将树脂从水中分离，使用去离子水将树脂从 5 mm 孔径的滤纸上清洗到 50 ml 聚四氟乙烯烧杯 (来自 Nalgene) 中，再将树脂转移到 13 mm Swinnex 过滤贮存器中，树脂的转移使用 1 ml 一次性的塑料注射器，重复上述操作直到所有树脂都被收集在贮存器中。然后，4 份 1 ml 酸化的硫脲 (pH 值为 1.0) 用塑料注射器注入过滤贮存器中，有效地完成汞形态的洗脱，洗脱液收集在 10 ml 玻璃离心管中。

② 萃取和衍生。将 1 ml pH = 9.22 的缓冲溶液 (Merck) 和 0.5 ml 饱和 NaCl 溶液 (Merck) 一起加到酸化的硫脲洗脱液中，然后加入约 0.5 ml, 1 mol/L NaOH 溶液 (Merck) 直至 pH 值为 7 ~ 9，再加入 1 ml 0.5 mol/L 的 DDTc (Aldrich, Steinheim, Germany) 络合汞形态，最后，加入 0.5 ml 环己烷萃取汞的络合物。振荡 10 min 后，0.4 ml 的环己烷相用微型移液管移到另一个离心管中，汞形态在四氢呋喃 (来自 Aldrich) 中用 50 ml, 2.0 mol/L 的丁基氯化镁丁基化衍生。格氏试剂保存在干燥器中。丁化作用在 2 min 内完成，过量的格氏试剂用 0.1 ml 1 mol/L 的 HCl 分解。离心管离心后，有机相转移到 2 ml 管形瓶，再进样到 GC-AAS 系统检测。标准溶液用上述方法配制，标准液通过稀释贮备液来制备，在 -20 ℃ 下可保存几个星期。

7. 毛细管气相色谱与原子吸收联用测定水貂皮及其毛发中的有机汞²⁰

用 HP-1 石英毛细管柱，在 4.5 min 内可以基线分离氯化甲基汞 (MMC)、氯化乙基汞

(EMC) 和氯化苯基汞 (PMC)。分离后的组分在 700 ℃ 处原子化后进行原子吸收测定。检测限分别为: MMC 0.1 ng、EMC 0.09 ng、PMC 0.1 ng。MMC 和 EMC 的线性范围为 0~50 ng, PMC 的线性范围为 0~20 ng, 该法可以有效地用于环境和生物样品中有机汞的分离测定。

(1) 仪器装置 岛津 GC-9A 型气相色谱仪。PE-503 型原子吸收分光光度仪, 汞空心阴极灯 (衡水市宁强光源厂), 测定波长 253.6 nm, 灯电流为 4 mA, 狭缝 1 nm。原子化器为一内径 1 mm 不锈钢管, 外套内径 4 mm 长 8 cm 的石英管, 石英管上绕有镍铬电阻丝, 热裂解温度由变压器调节控制在 700 ℃ 处。吸收池为一内径 7 mm T 型石英管。

(2) 试剂 氯化甲基汞(MMC), 氯化乙基汞(EMC), 氯化苯基汞(PMC)均购于 Merck-Schuchardt 公司, 用环己烷配成 1.0 g/L (以 Hg 计) 贮备液并在 4 ℃ 保存, 所需稀溶液依次逐级稀释。硫酸铜 (北京化学试剂三厂, 分析纯) 溶液浓度为 1 mol/L。溴化钾-硫酸溶液: 称取 KBr (天津化学试剂三厂, 分析纯) 90 g 溶于 100 ml 水中, 以 27.5 ml 浓硫酸 (北京化工厂, 优级纯) 溶于 50 ml 水中, 将两份溶液混匀, 并稀释至 250 ml。水为去离子水。

(3) 色谱条件 色谱柱为 25 m×0.32 mm (内径) IIP-1 熔融石英毛细管柱, 固定相为聚二甲基硅氧烷。进样口温度为 200 ℃。柱温采用程序升温, 60 ℃ 起始 (保持 1 min), 然后以 40 ℃/min 升至 150 ℃ 并保持 1 min。载气和尾吹气均为高纯氮气, 流速分别为 35 ml/min 和 50 ml/min。

(4) 样品处理

① 水样的处理。取水样 4.5 ml 于特制的萃取离心管中, 加入 0.5 ml 1 mol/L 的 CuSO_4 (如作回收, 则在此步加入一定量的有机汞), 2 ml $\text{KBr-H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 摇匀, 加入 1 ml 环己烷, 盖好磨口塞, 振荡萃取 15 min 后以 2000 r/min 的速度离心 10 min。待环己烷与水相分层后, 取环己烷层到小试剂瓶中并加入少量无水 Na_2SO_4 干燥, 取 1 μl 进行分析。

② 鱼样的处理。取 0.5 g 市售鲜鱼肉于特制的萃取离心管中, 加入 0.5 ml 1 mol/L 的 CuSO_4 和 4 ml 蒸馏水 (如作回收, 则在此步加入一定量的有机汞), 其他步骤如①。

③ 水貂皮和毛发样品的处理。称取 0.5 g 剪碎的水貂皮或 0.1 g 剪碎的水貂毛于特制的萃取离心管中, 加入 0.5 ml 1 mol/L 的 CuSO_4 , 5 滴 6 mol/L HCl 和 4 ml 去离子水, 浸泡过夜, 然后稍作研磨 (如作回收, 则在此步加入一定量的有机汞), 其他步骤如①。

(5) 工作曲线的绘制 在 5 个 4 ml 蒸馏水中分别加入 0 μg 、1 μg 、2 μg 、3 μg 和 4 μg MMC、EMC 和 PMC, 再各加入 0.5 ml 1 mol/L 的 CuSO_4 , 5 滴 6 mol/L HCl 和 2 ml $\text{KBr-H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液, 加入 1 ml 环己烷, 振荡萃取 15 min 后以 2000 r/min 的速度离心 10 min, 静置。待环己烷与水相分层后, 取环己烷层到小试剂瓶中并加入少量无水 Na_2SO_4 干燥, 取 1 μl 进行分析。以汞含量对吸光度绘制工作曲线。工作曲线呈线性: MMC: $y = 0.012x - 0.002$ ($r = 0.9982$); EMC: $y = 0.015x + 0.006$ ($r = 0.9938$); PMC: $y = 0.015x - 0.002$ ($r = 0.9962$)。

8. 苯萃取-气相色谱法测定沉积物中的甲基汞^[21]

应用苯萃取和半胱氨酸反萃取, 使甲基汞得以浓缩和净化, 由带电子捕获检测器的气相色谱仪测定其含量。取 10 g 样品, 最小检出含量为 0.81×10^{-6} , 相对标准偏差为 $\pm 10.08\%$, 平均回收率为 92.4%。该法用苯量少, 简化了浸取液加 CuSO_4 沉淀过滤步骤, 不经处理可直接加苯萃取。

(1) 仪器设备及主要试剂

① 气相色谱仪：带有电子捕获检测器的气相色谱仪，载气为氮气。

② 离心机：4000 r/min。

③ 苯：优级纯或浓缩 100 倍的苯注入 5 μ l 在气相色谱仪上无干扰峰。

④ 半胱氨酸-醋酸盐溶液：把 1g L-半胱氨酸、0.8 g 醋酸钠（优级纯）、12.5 g Na_2SO_4 （优级纯）溶于水，配成 100 ml 溶液。此溶液使用前临时配制。

⑤ HCl：优级纯或用苯洗至不能检出有亲电子物质。

⑥ 氯化甲基汞标准苯溶液：把 0.1000 g 氯化甲基汞（98% 以上纯度）溶于苯制成 100 ml 溶液。使用时稀释成 0.100~1.00 mg/L 标准溶液。

(2) 分析步骤

① 浸取。称取 10~20 g 风干并过 100 目筛的沉积物试样于 100 ml 离心管中，加入 20 ml 稀 HCl 溶液（HCl:水 = 1:3），充分搅拌后放置 10 min，离心 15 min，将清液倾入洗净的 100 ml 烧杯中。按上述条件将离心管中的试样再浸取 1 次，两次离心液合并一起混匀。

② 萃取。准确量取 30 ml 离心清液于 100 ml 分液漏斗中，加入 10 ml 苯，振荡萃取 2 min，待分层后苯相放入洗净的 100 ml 烧杯中。水相再加入 10 ml 苯萃取 1 次，将两次苯相合并一起混匀转移到 50 ml 分液漏斗中，加 10 ml 半胱氨酸-醋酸盐溶液，振荡反萃取 2 min，静止分层后，水相放入 10 ml 比色管中，加入浓 HCl 1.5 ml，混合后用 3 ml 苯萃取 2 min，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. 水相乙基化 GC-AFS 测定环境及生物样品中甲基汞^[22]

水溶液中游离态的甲基汞与四乙基硼化钠反应生成挥发性的甲乙基汞，由氮气吹扫将二烷基汞捕集于 Tenax 管中；在氮气流中二烷基汞经热解脱转入气相色谱，分离后的烷基汞通过电热解管分解成汞蒸气，由原子荧光测汞仪测定。该方法应用于环境及生物样品，检测限为 0.5 μgHg 。

(1) 主要仪器及试剂 四通吹扫玻璃反应瓶（150 ml）；自装填充柱气相色谱（1.1~1.3 mm 15%OV-3，内径 0.5 cm，长 45 cm，95 $^{\circ}\text{C}$ ）；原子荧光测汞仪（Brooks Rand, Seattle, USA）；氟塑料瓶；氮气；氦气；分析纯试剂；二次去离子水。

烷基汞捕集管：在石英管（内径 0.5 cm，外径 0.7 cm，长 10 cm）中央位置装填 1.5 cm Tenax（1.7~2.2 mm），用玻璃棉固定。

甲基汞标准（1.0 mg/L Hg）用 0.006 mol/L 盐酸配制。10 g/L 四乙基硼化钠（20 g/L 氢氧化钾），用 5 ml 塑料瓶分装后冰冻保存。

(2) 实验方法

① 生物样品前处理。取 0.5~2.0 g 生物样置于 30 ml 溶样瓶中，加入 10 ml 250 g/L KOH（甲醇溶液），加热（70 $^{\circ}\text{C}$ ，3~4 h）溶解，冷至室温后，加入 5 ml 水和 8 ml 浓盐酸，定容 25 ml，避光存放。

② 非生物样品前处理。蒸馏（145 $^{\circ}\text{C}$ ，60 ml/min 氮气）分离底质、土壤和水样中甲基汞。蒸出物用 5 ml 0.5 g/L 盐酸羟氨接收（冰水浴冷却）。

a. 将 0.5~2.0 g 底质或土壤样置于 30 ml 蒸馏瓶，加入 0.5 ml 200 g/L KOH 和 0.5 ml 5 g/L L-胱氨酸（5 g/L KOH），加水至 12 ml，用微波炉加热至 80~90 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 2 min，冷

至室温后加 0.5 ml 10 g/L 抗坏血酸、0.5 ml 磷酸 (1+1) 和 0.3 ml 200 g/L KBr。蒸出约 10 ml 溶液后结束蒸馏。

b. 量取 50 ml 水样至 60 ml 蒸馏瓶中, 加入蒸馏试剂 (除 KBr 为 0.5 ml 外, 其余同上) 后蒸馏。当溶液减至约 10 ml 时结束蒸馏。

③ 甲基汞的乙基化及其测定 往反应瓶加入适量处理后的样品溶液, 调 pH 值至 4~5, 加入 0.2 ml 2 mol/L HAc-NaAc, 加水至 80~100 ml 后加入 0.5 ml 100 g/L EDTA 二钠盐 (生物样免)。加入 75 μ l 乙基化试剂, 反应 12 min。通氮气 (250 ml/min) 吹捕 12 min, 将二烷基汞转入 Tenax 管。将 Tenax 管接入气相色谱, 电加热至 220~250 $^{\circ}$ C, 二烷基汞受热解脱并被氮气载入 GC-AFS 系统分离测定 (约 5 min)。峰高法定量, 线性范围至 2 ng Hg 的甲基汞, 检测限为 0.5 pg Hg。

10. 气相色谱-原子吸收联用技术测定人体体液中烷基汞^[23]

以聚四氟乙烯管为转移线, 待测组分在色谱柱内分离后, 经转移线运送到原子吸收系统检测。该法具有灵敏度高, 选择性好的优点, 测汞绝对检测限为 10^{-2} ng, 并首次用于人体血液和尿液中烷基汞的两种形态即氯化甲基汞和二甲基汞的定性和定量分析。

(1) 仪器及操作条件 GC-9A(Shimadzu), 色谱柱 U 型玻璃管 50 cm $\times$ 3 mm, 填充物为 3% Carbowax 20M on Chromosorb W/AW DMCS 60/80 H; 载气 Ar, 流速 70 ml/min, 进样器温度 190 $^{\circ}$ C。程序升温: 60 $^{\circ}$ C (0.3 min) $\xrightarrow{40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 160 $^{\circ}$ C (3.0 min), 转移线 50 cm $\times$ 1 mm, 150 $^{\circ}$ C 恒温。Zeeman 5000(P-E); 空心阴极灯 1~3 mA, λ -253.7 nm, 狭缝宽度 0.7 nm, 原子化温度 700 $^{\circ}$ C。R100A(P-E)快速记录仪: 纸速 5 mm/min, 灵敏度 5 mV。标准溶液, 1000 mg/L 的二甲基汞(Me_2Hg)和氯化甲基汞(MeHgCl)标准溶液由甲醇作溶剂配制。

(2) Me_2Hg 和 MeHgCl 的色谱图及工作曲线 取混合标准溶液的一系列浓度的二甲苯稀释液 10 μ l, 进样, 分别得到两种组分的色谱图, 再绘制工作曲线。 Me_2Hg 和 MeHgCl 的绝对保留时间分别为 0.19 min 和 3.26 min。

(3) 样品的收集与处理 分别采集某厂汞灯车间长期处于汞蒸气环境中的工人的晨尿和静脉血。

将 2 ml 静脉血分成血浆和血细胞两部分, 分离并分别计量其体积, 各加入 1 ml 乙醇匀浆。加入 40 ml 1 mol/L HCl 和大约 2 g 的 NaCl, 再加入 10 滴 1 mol/L CuSO_4 。离心后分别得到血浆和血细胞的浸提液。

取尿液、血浆和血细胞浸提液各 5 ml, 用 100 μ l 二甲苯一次萃取。将二甲苯萃取液 25 μ l 进样测定样品中的 Me_2Hg 。

取尿液、血浆和血细胞浸提液各 35 ml, 采用优化的 Westoo 程序, 最后将苯萃取液 25 μ l 进样测定样品中的 MeHgCl 。

11. 在线固相萃取预富集-液相色谱分离冷原子吸收联机测定不同形态汞^[24]

应用在线固相萃取预富集(FI)和 HPLC 高压接口技术, 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, MeHg 、 EtHg 、 PhHg 和 Hg(II) 的检测下限可达到 0.86 ng/L、1.94 ng/L、1.06 ng/L 和 1.92 ng/L, 相对标准偏差为 3.8%、7.0%、5.5%、5.0%。尿样中无机汞能直接测定, 有机汞因含量太低未检出。加标回收率分别为 94%、106%、92% 和 102%。

(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 所带的两个蠕动泵(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 汞标准贮备液用 0.05 mol/L DTC 溶液制备方法见有关文献。1% 硼氢化钠溶液: 每 100 ml 溶液中含硼氢化钠 1 g, 氢氧化钠 0.5 g, 75% (V/V) HNO_3 。本实验所用甲腈、甲醇为 HPLC 专用试剂, 其他试剂至少为分析纯, 所用水为 18M Ω /cm 超纯水。

(3) 色谱条件 色谱柱 250 $\times$ 4.6 mm (BISCHOFF 产品), 固定相为 Zorbax ODS 5 μ m, 流动相配比为 $CH_3OH:CH_3CN:H_2O=50:22:28$, 内含 DTC 3mmol/L, 流速为 1.0 ml/min, 柱温为室温, 用 CVAAS 作检测器, 波长 254 nm。

(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 30 s, 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, 液相经气液分离器分离进入废液, 气相经玻璃管加热热解后进测汞池进行检测。

标准曲线的制作和样品分析。取不同浓度甲基汞 (MeHg)、乙基汞 (EtHg)、苯基汞 (PhHg) 和二价无机汞 ($Hg(II)$) 溶液, 用 0.05 mol/L DTC 作络合剂, 按上述步骤富集 9 min 后, 进行形态分析。

尿样经 0.45 μ 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。

12. UV 照射-高效液相色谱-冷原子吸收光谱法检测有机汞化合物²⁵

以 RPGg 色谱柱分离甲基汞、乙基汞、苯基汞和 Hg^{2+} , 用 8 W 紫外灯照射以使汞络合物分解, 然后用 $NaBH_4$ 还原, 以 N_2 作载气, 经气-液分离器分离后, CVAAS 测定。检测限为 80pg Hg, 5ng Hg 时的 RSD 为 5%~6%。

(1) 仪器装置 HPLC 系统包括 LDC 分析泵 (带有 Rheodyne 注射器, 20 μ l 进样环管), Model consta Metric 3200 和 LDC 分析膜脱气装置, 冷原子吸收汞检测仪 3200 (汞的绝对检测限为 15 pg) 8 W 紫外灯和辐射 PTFE 盘管均来自 ICT, 蠕动泵 (Ismatec 生产), 气-液分离器是冷蒸气汞发生器单元的一部分, 干燥管填充 $CaCl_2$, 使用 PTFE 反应管 (1.5 m $\times$ 0.8 mm 内径) 来延长硼氢化钠的还原时间。实验中使用的 3 种 RPC_{18} 柱为: (1) Chromosphere ODS (5 μ m) 30 $\times$ 4 mm; (2) Chromosphere ODS (5 μ m) 15 $\times$ 4 mm; (3) Chromosphere ODS (3 μ m) 8 $\times$ 4 mm。

(2) 试剂 $HgCl_2$ 和 $MeHgCl$ (Merck), 氯化乙基汞 (Alfa)、氯化苯基汞 (Aldrich), 甲醇、乙腈、HPLC 专用水, 乙酸, 醋酸铵、还原性物质 $SnCl_2$ 和硼氢化钠等均为分析纯 (Baker), 2-巯基乙醇, 吡咯烷氨盐酸盐和半胱氨酸均来自 Merck 公司, 且在使用前不需进一步纯化。硼氢化钠溶液用 N_2 鼓泡 1 h。

(3) 溶液配制 甲基汞、乙基汞、苯基汞和无机汞的贮备液用蒸馏水配制, 贮存在阴暗处。冷冻保存标准溶液每星期配制一次。洗脱液使用乙腈水溶液 (65:35, V/V) 来配制, 乙腈水溶液用含有 0.5 mmol/L 的吡咯烷氨盐酸盐, pH 值 5.5 的醋酸铵-乙酸来缓冲, 1% 的

硼氢化钠溶液用 1 mol/L NaOH 调 pH 值至 13 后作还原剂。

13. 连续化学浸提法测定土壤汞的形态^[26]

不同形态的汞通过不同的溶剂提取，最后用差减法求得不同形态汞的含量。

(1) 主要仪器和试剂 冷原子荧光测汞仪 (YYG-Z 型); 超级恒温水浴 (501 型); 中型电动离心机 (SLT-1 型); 化学浸提用石英离心管、消化管; 汞贮备液 0.1 mg/ml; 汞工作液 0.025 $\mu\text{g}/\text{ml}$; 10% SnCl_2 溶液; $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 溶液 (0.1N); $\text{KH}_2\text{OH-HCl}$ (12%)-NaCl (12%) 溶液; KOH (1%) 溶液; HCl (1 mol·L⁻¹) 溶液; HNO_3 (2 mol·L⁻¹) 溶液。

(2) 连续浸提步骤

① 浸提水溶性汞 (形态 I: 水溶性汞)。称取土壤样品 0.5~1.5 g, 于 40 ml 具磨口石英离心管中加入 20 ml 去离子水, 在康氏振荡器上振荡 30 min, 离心机离心 15 min; 吸取上层清液于 25 ml 石英容量瓶中, 滴加 1+1 盐酸 2 滴, 用去离子水稀释完后, 取其中 5 ml 在测汞仪上测定光强度 (F 值)。

② 浸提酸溶性汞 (形态 II: 盐酸无机汞及有机汞)。在上步残留物中加入 1.0 mol·L⁻¹ HCl 1.0 ml, 剧烈振荡片刻后, 加入 10% CuSO_4 溶液 0.5 ml, 再振荡 30 min, 离心 15 min, 吸取清液于 25 ml 容量瓶中, 并再浸提 1 次, 合并两次清液, 用去离子水定容。

取上述离心液可直接测定无机汞。取一部分经溴化剂溴化后可测盐酸溶解汞的含量, 两者之差即为有机汞。

③ 碱溶性汞 (形态 III: 与有机质结合的汞, 腐殖质汞, 螯合汞等)。在前一步的残留物中加入 1% KOH 溶液 30 ml, 振荡 10 min, 放置过夜, 离心分离, 移入 50 ml 容量瓶中, 用 1% KOH 溶液定容。

取上述碱浸液 2 ml 于 10 ml 容量瓶中, 加入 1+1 盐酸和去离子水至 5 ml, 使其盐酸酸度为 0.6 mol·L⁻¹, 加入 0.1 ml 溴化剂 (KBr-KBrO_3 混合液) 摇匀, 加入 5 ml 后加 1 滴盐酸羟胺, 用去离子水定容, 取其中一部分测定 F 值。

④ 硝酸溶汞 (形态 IV: 元素汞)。在上步的残留物中加 2 mol·L⁻¹ HNO_3 10 ml, 振荡 20 min, 放置两小时, 离心分离清液于 10 ml 容量瓶中, 用去离子水定容, 取其中一部分测定荧光强度 F 值。

⑤ 王水溶汞 (形态 V: 硫化汞为主的惰性汞)。将上步浸提后的离心管换上具通气管的磨口塞 (即王水消化管), 在其残留物上加入 8 ml 王水, 稍振荡后置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴上浸提 2 h, 冷却后离心分离, 取上清液于 25 ml 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度。取一部分测定惰性汞。

(3) 测定方法 依据汞浓度 c 与其产生的荧光强度 F 成正比的定量关系, 可做 $F\text{-}C$ 工作曲线, 用于汞的定量分析。

测定土壤及底质总汞含量, 采用硝酸-硫酸-五氧化二砷消化法。在样品中有机质含量较高时, 测定结果偏低。因此采用王水消化法, 此法的浸提消化汞处理方法简便易行, 结果令人满意。

14. 连续化学浸提法测定煤中痕量汞的形态^[27]

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, 不同煤种中汞的各种形态分布是不同的, 将煤按不同密度分级后, 分别测定了各级煤粉中汞含量。

(1) 仪器与试剂 SYG-1 型测汞仪, Trace Scan 等离子体发射光谱仪 (美国), 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，所用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。

(2) 煤中汞的总量测定 将煤样与艾氏剂混合灼烧，用盐酸溶解灼烧物，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。

(3) 煤中汞的形态逐级分离 煤样在 100℃ 条件下烘干 1 h，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 0.1 g）的粒径为 200 目的煤样于聚乙烯离心管中，加入 15 ml 提取液，振荡离心后，测定上清液中的汞含量，残余物用 8 ml 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。1 mol/L MgCl_2 溶液 15 ml，室温振荡 4 h，4000 r/min 转速离心 10 min，取上清液测定。

② 硫化物结合态。加入体积比为 1:7 的 HNO_3 15 ml，混匀后放入 100℃ 水浴中加热约 0.5 h，间歇振荡，4000 r/min 转速离心 10 min，取上清液测定。

③ 有机物结合态。加入 H_2O 10 ml，以稀硝酸调节 $\text{pH}=2$ ，加入质量分数为 30% 的 H_2O_2 5 ml，混匀后放入 80~85℃ 水浴中加热约 5 h，间歇振荡，然后以 4000 r/min 的转速离心 10 min，取上清液测定。

④ 残渣态。同煤中总量的测定。

二、砷的化学形态分析

（一）砷的化学形态及其毒性

1. 砷的化学行为及迁移转化

砷是广泛分布于自然界的一种元素。在自然环境中，砷一般都含在砷硫铁矿和黄铁矿中，因此这些含砷铁矿多成为砷的发生源。地表面的砷大多是由矿物风化后经土壤和水迁移而来，地表水中的砷，除了温泉等自然迁移外，人为地吸取地下水成为其迁移的主要原因。

地表水和海水中的砷的含量较少，但是在像温泉那样溢出地表的地下水中，则大量含有高浓度的无机砷，由于地质不同，砷的化学形态有高价和低价之分，有机砷几乎不存在。砷在生态系统中的存在尽管是微量的但却是大范围的，迁移而至的无机砷大多在生物作用下迅速转化为有机砷。在陆生生物中，砷的存在量受环境土壤和摄取物的影响，浓度极低。而海生生物则相反，尽管海水中的砷浓度很低，但其生物体内含量却很高，而且大部分以有机砷的形态存在。

在水体中，如水中溶解氧含量高，即处于富含氧环境中，其中三价砷可氧化为五价；而处于缺氧状态下，则五价砷又可还原成三价，并与硫结合，生成硫化砷沉淀。当河底淤泥中氧化还原电位很低时，淤泥中的硫化砷就进一步还原为 AsH_3 而逸出。砷酸或砷酸盐还可与水中氢氧化铁结合形成砷酸铁而沉淀。

2. 砷的形态及其毒性

砷在自然界中主要以亚砷酸盐(Ⅲ)、砷酸盐(Ⅴ)、甲基砷酸盐及二甲基砷酸盐 4 种形式存在。一般认为砷化物的毒性主要是由于三价砷的存在，三价砷的毒性比五价砷高 60 倍。虽然五价砷毒性较低，但也不容忽视，因为 As^{5+} 可转化为 As^{3+} 而增强其毒性。有机砷化物

的毒性比无机砷要低得多，无机砷的甲基化是机体砷降解的重要途径。不同砷化物由于其溶解度的不同也将导致不同的生物效应。有人报道可溶性的亚砷酸盐与不溶性的 As_2O_3 相比，其毒性要强 10 倍。也有人认为很小的一部分不溶性砷可能在引起肺癌中起重要作用。不同形态砷的毒性顺序为：砷化氢>无机亚砷酸盐(Ⅲ)>无机砷酸盐(Ⅴ)>有机三价砷化合物>有机五价砷化合物>砷化合物>砷元素。对砷的遗传毒性来说，以往的研究表明，无机砷的遗传毒性比较小，也未见二甲砷酸的致突变性。然而最近的研究已确认，当采用不同种类的试验材料时，二甲砷酸则表现出较强的致突变性，而且其与氧分子的反应物也具有致突变性，三甲基砷酸则未见致突变性。不同形态砷对动物细胞染色体异常的诱发作用其大小顺序为： $\text{As}(\text{Ⅲ}) > \text{As}(\text{Ⅴ}) > \text{DMAA} > \text{MMAA} > \text{TMAO}$ 。

陈同斌^[28]通过盆栽试验和土壤中砷的吸附试验，初步揭示了不同价态砷对水稻生长效应的影响。实验表明 $\text{As}(\text{Ⅲ})$ 和 $\text{As}(\text{Ⅴ})$ 对水稻株高的增长有明显的抑制作用，尤其是 $\text{As}(\text{Ⅲ})$ 抑制作用更加严重。岑慧贤等^[29]用营养液模拟土壤溶液栽培本地生菜，分别加入不同化学形态及不同浓度的砷，结果发现 DMA、 $\text{As}(\text{Ⅲ})$ 毒性强于 MMA、 $\text{As}(\text{Ⅴ})$ 。随有效砷浓度增加，生菜产量下降，A A Carbonell-Barrachina^[30]在无土壤条件下，研究砷的不同化学形态和浓度对萝卜的影响。实验发现砷的植物有效性主要取决于营养液中砷的化学形态。其不同形态的毒性趋势为： $\text{DMAA} < \text{As}(\text{Ⅴ}) < \text{As}(\text{Ⅲ}) < \text{MMAA}$ 。

(二) 砷的化学形态分析方法

1. 阳离子交换树脂富集衍生气相色谱法测定二甲基砷酸^[31]

采用阳离子交换树脂富集， $\text{KI}(1 \text{ mol/L})\text{-HCl}(6 \text{ mol/L})\text{-SnCl}_2$ -甲苯体系衍生萃取二甲基砷酸，然后用气相色谱法测定。该方法干扰少、萃取率高、选择性好。可用于低含量样品和复杂样品中二甲基砷酸的分析。

(1) 仪器与试剂 103 型气相色谱仪，氦铈源电子捕获检测器；10% SE-30 涂于 60~80 目 101 白色硅烷化担体，2 m 不锈钢柱；高纯氮载气，流量 30 ml/min；进样器温度 130℃；柱温 8℃；检测器温度 130℃。

5 mol/L 碘化钾 (KI) 溶液：用水配制，加入 1% 硫脲。20% 二氯化锡 (SnCl_2) 溶液：用浓盐酸配制。二甲基砷酸 (DMA) 标准溶液：称取一定量的二甲基砷酸钠 [$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{ONa}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] 溶于适量水中，定容。取一定量此溶液用混酸 ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HClO}_4 = 5:1:1$) 按有关方法消解，用重量法标定。

732 强酸性阳离子交换树脂 (上海树脂厂)

(2) 实验方法 将预处理过的树脂装入长 16~20 cm，内径 0.8 cm 的玻璃管中，用 150 ml 1 mol/L HCl 以 3 ml/min 的速度流经柱子，用水洗至中性，再用 150 ml 1 mol/L NaOH 以 3 ml/min 的速度流经柱子，用水洗至中性，分取 500 ml 水样加入 5 ml 乙酸混合均匀，注入分液漏斗中，以 3 ml/min 的速度流出。流完后，加入 80 ml 0.02 mol/L 乙酸溶液淋洗，弃去淋洗液；再用 2 mol/L NaOH 以 1 ml/min 的速度淋洗柱子，收集此淋洗液 40 ml。

取 0.5 ml 淋洗液加入 1.5 ml KI，0.5 ml SnCl_2 和 4 ml 浓盐酸。放置 10 min，用 1 ml 甲苯萃取，剧烈振摇 5 min，静置 2 h 后，1 μl 色谱进样测定。

2. 氢化物发生-ICP-AES 测定各种形态砷^[32]

用萃取分离环境样品中的有机砷和无机砷，然后用氢化物发生-ICP-AES 法测定各种形态的砷。 $\text{As}(\text{Ⅲ})$ 、 $\text{As}(\text{Ⅴ})$ 、DMA、MMA 的检测限在 0.6~0.8 $\mu\text{g/L}$ 之间，各形态砷的浓度在 1 $\mu\text{g/L}$ ~10 mg/L 之间呈良好线性关系，相对标准偏差为 1.4%~2.2%。

(1) 仪器和工作条件

① 简单自动氢化物发生器 HG-3B (ICP 型) (北京有色金属研究总院 501 室)。

② 光谱仪: ICAP 9000 真空型 (美国 J-A 公司)。冷却气 18 L/min; 载气 0.5 L/min; 载气压力 28 psi (1psi = 6894.76 Pa); 功率 1.2 kW; 观察高度 15 mm; 波长 193.6×2 nm。

(2) 试剂 砷标液。称干燥 As_2O_3 (GR) 用 2 mol/L NaOH 溶解后, 用 0.25 mol/L H_2SO_4 中和, 水稀释配成 1.000 mg/ml As (III) 的贮备液。分别称 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (GR) 和 $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{ONa})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (AR), $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{ONa}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AR) 用水溶解配成 1.000 mg/ml 砷的 As (V)、MMA 和 DMA 贮备液。

全部实验用水为石英亚沸双蒸水, 其他试剂为优级纯。

(3) 样品处理 水和土壤按有关文献处理, 分离后进行测定。水系沉积物按图 4-1 进行分离。

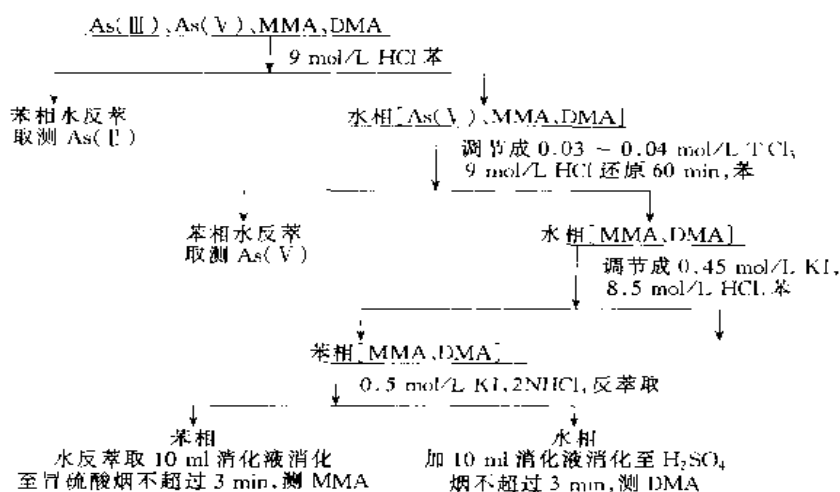


图 4-1 水系沉积物分离流程图

铁矿石。称 0.2~0.5 g 试样, 加 5 ml HNO_3 (浓) 加热近干, 加 5 ml HCl (浓) 常温浸泡 4 h, 过滤定容 50 ml。

(4) 分析步骤 试样按上述方法处理, 分离后, 用盐酸调至最佳分析酸度。稀释贮备液至 (500~1000) $\mu\text{g/L}$ 作为标液。即时配成 2% NaBH_4 与 1% NaOH 氯化试剂, 通过氢化物发生器引入 ICP-AES 进行测定。

3. 氢化发生法测定饮料中总砷及其价态形态分析^[33]

根据 As (III) 和 As (V) 与还原剂 KBH_4 反应生成氢化物能力的差异, 通过改变氢化物发生时的酸度和介质, 在不同条件下发生 AsH_3 , 来分析饮料中砷的价态。同时利用有机砷在所采用的介质下不能生成 AsH_3 的特性, 使有机砷和无机砷相互分离, 强氧化性酸消解样品后测定砷总量, 从而进行砷的形态分析。三价砷和无机砷总量的检出限分别为 0.1 和 0.2 $\mu\text{g/L}$ (3s), 相关系数 $r_1 = 0.9995$ 、 $r_2 = 0.9998$ 。样品中砷总量 (无机砷和有机砷) 和无机砷总量 [As (III) 和 As (V)] 的回收率分别为 95%~105% 和 100%。

(1) 试剂与仪器 As (III) 标准溶液: 用 As_2O_3 配制成含 As (III) 1.0 $\mu\text{g/ml}$ 的酸性溶液; As (V) 标准溶液: 用砷酸钠配成含 As (V) 1.0 $\mu\text{g/ml}$ 的碱性溶液; 硝酸-硝酸银水溶液: 每 100 ml 溶液含 AgNO_3 0.814 g、浓硝酸 2.0 ml; 聚乙烯醇溶液: 0.2% 的水溶液; DMF 混合液: 乙醇胺与二甲酰胺 (DMF) 以体积比 1:9 混合而成; 硼氢化钾片: 长春应化所实验化工

厂出品；柠檬酸铵缓冲液：浓度 2.0 mol/L，pH 值 5.5；20%酒石酸（GR）溶液。所用试剂未经说明均为分析纯，所用水为去离子水。

多元素分析器：沈阳市北方仪器厂；721 分光光度计；791 电磁搅拌器。

吸收液的配制：将硝酸-硝酸银溶液、聚乙烯醇及无水乙醇以体积比 1:1:2 混合而成。

(2) 实验方法 显色及测量方法如下：(a) As(Ⅲ)的测定：在反应瓶中加入一定量的砷标准溶液或待测试液，调节 pH 值至中性，加入 15 ml 柠檬酸铵缓冲液，开动电磁搅拌器，加一片硼氢化钾片于反应瓶中，立即塞紧塞子，待反应完毕，将吸收液移入 1 cm 比色皿中，以原吸收液作参比，在光度计上于 410 nm 处测吸光度；(b) 无机砷总量的测定：同 (a) 的操作程序，只是将缓冲液改为加入 20%酒石酸 5.0 ml。

(3) 样品分析

① As(Ⅲ)及无机砷总量分析 直接取一定量饮料，分别按实验方法中 (a)、(b) 的操作步骤进行测定。

② 样品中砷总量测定 据样品中含砷量的多少，取 5~20 ml 样品于 100 ml 烧杯中，加入 0.5g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、15 ml 浓 HNO_3 ，放置过夜。加入 5 ml H_2SO_4 后，加盖，在沙浴上小火加热至大量 NO_2 浓烟冒出，停止加热。待反应平稳，继续加热消解至冒出 SO_3 白烟，溶液变为无色或淡绿色。去盖加热挥发至 $MgSO_4$ 晶体析出，蒸干。取下冷却，加入 0.5 mol/L HCl 10 ml，加热溶解后，移入反应瓶中，按实验方法中 ② 的操作进行砷的测定。

4. 氢化物原子荧光光谱法测定水中痕量砷(Ⅲ)和砷(V)^[34]

在 pH 值为 5.6~6.0 时，As(Ⅲ)与 KBH_4 作用生成气态氢化物(AsH_3)，可用原子荧光法测定。在此酸度下，As(V)不发生反应。在 2 mol/L HCl 溶液中，用硫脲和抗坏血酸还原 As(V)为 As(Ⅲ)，同法测总砷，用差减法求得 As(V)。该方法检出限为 0.1 $\mu g/L$ ，相对标准偏差为 4.6%~5.8%，回收率为 93%~104%。

(1) 仪器

① WYD-2 型无色散原子荧光仪，WB-2 型无电极灯微波发生器，江苏宝应无线电厂生产。

② XWT-264 型台式自动平衡记录仪，上海自动化仪表二厂生产。

(2) 主要试剂

① 缓冲溶液：pH = 5.8，用邻苯二甲酸氢钾和氢氧化钠配制，其浓度分别为 0.050 mol/L 和 0.043 mol/L。

② 抗坏血酸：分析纯。

③ 硫脲：优级纯（磨细至 100 目左右）。

④ 硼氢化钾溶液：0.6%，其中含有 0.2% 的氢氧化钾（优级纯）。

⑤ 砷标准溶液：As(Ⅲ)标准溶液用亚砷酸钠配制成 1 mg/ml；As(V)标准溶液用砷酸钠配制成 1 mg/ml，使用时稀释成 1 $\mu g/ml$ 的工作溶液。

分析用水为二次离子交换水，所用器皿用 20%热硝酸溶液浸泡 2 h 后洗净。由于试剂多为优级纯，空白试验证明，对测定无影响。

(3) 仪器工作条件 光源：砷无极放电灯；微波功率：25 W；氢气流量：1.0 L/min；原子化炉温度：800~900 $^{\circ}C$ ；负高压：350~450 V； KBH_4 流速：1.5 ml/s。

(4) 样品分析

① As(Ⅲ)的测定。吸取水样 20 ml 于 25 ml 比色管中，滴加 2~3 滴盐酸，摇匀后加入 3 ml 缓冲溶液，再加水至刻度，摇匀。用注射器吸取 5 ml 于氢化物发生器，按动电磁阀开关，自动加入 KBH₄ 溶液，记录其荧光信号峰值，用标准曲线法求得 As(Ⅲ)量。

② As(V)的测定。吸取水样 20 ml 于 25 ml 比色管中，加 4 ml 浓盐酸，加 0.20 g 硫脲和 0.10 g 抗坏血酸，溶解后加水至刻度，摇匀，用注射器吸取 5 ml 于氢化物发生器中，以下手续同 As(Ⅲ)的测定。As(V)的计算: $As(V) = As(总) - As(Ⅲ)$ 。

5. 因子分析-氢化物发生原子吸收法分析砷的形态^[35]

用流动注射氢化物发生原子吸收法 (FI-HG-AAS) 对砷的 4 种形态 As(Ⅲ)、As(V)、DMA、MMA 的混合体系进行测量后，根据吸光性加和的原理，用因子分析法 (TFA) 对测定值进行解析，从而测定了混合体系中砷存在形态的数目、种类和含量。该方法应用于 ng/L 级低浓度砷的形态分析，平均回收率为 93.9%：

(1) 仪器 原子吸收分光光度计、流动注射仪等 FI-HGAAS 用的仪器；用 586 型微机和自编软件进行 TFA 的有关计算。

(2) 试剂 用 As₂O₃、Na₂HAsO₄·7H₂O，一甲基砷酸钠和二甲基砷酸钠制备 1000 mg/L 的 As(Ⅲ)、As(V)、DMA、MMA 标准贮备液，由它们逐级稀释制备稀标准溶液。其他试剂和实验用水见有关文献。

(3) 实验方法 分别配制 8 个砷混合样于 8 种浓度 HCl 溶液中，各砷形态组分浓度见表 4-3。HCl 浓度分别为 0.5 mol/L、1.0 mol/L、1.5 mol/L、2.0 mol/L、2.5 mol/L、3.0 mol/L、3.5 mol/L 和 4.0 mol/L。用 FI-HGAAS 法测定其吸光度值 (峰高， $n=5$)，取平均值构成 8×8 原始吸光度数据矩阵。流动注射氢化物发生的管线联结见有关文献，实验参数见有关文献。再测定单一砷形态组分在上述 8 种浓度 HCl 介质中的浓度-吸光度校正曲线，以这些校正曲线的斜率作为目标检验向量，用 TFA 解析原始吸光度矩阵的数据，验证混合样品中砷形态组分的数目、种类和含量。

表 4-3 混合样中各砷形态组分的浓度/(μg/L)

组分	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8
As(Ⅲ)	8.00	8.00	6.40	12.80	9.60	4.00	16.00	4.80
As(V)	8.00	12.00	1.60	3.20	6.40	8.80	4.80	4.00
DMA	4.00	4.80	12.00	5.60	3.20	7.20	3.20	6.40
MMA	8.00	4.80	4.00	8.00	9.60	6.40	3.20	12.00

(4) 实际水样中砷的形态分析 将 3 个实际水样配制在上述 8 种浓度 HCl 溶液中，用 FI-HGAAS 法测定吸光度后，和混合样测得的数据一起，构成一个 8×11 数据矩阵，用因子分析法进行砷的形态分析。

6. 高效液相色谱-氢化物发生-原子吸收联用技术分析水样中砷的形态^[36]

采用分段淋洗法分离四种砷形态，色谱柱后淋出物用 1.0% (W/V) KBH₄ 和 0.375 mol/L HCl 将砷化合物还原为相应氢化物，生成的氢化物由氮气载入具石英管原子化器的原子吸收分光光度计进行测定。

(1) 水样的采集 水样采自天津某湖水，表面微层水用玻璃板表面微层采样器采集 30~60 μm 的表层湖水。表层湖水 (0.5 m) 按常规采样方法采集。

(2) 样品分析 水样中 4 种砷形态：亚砷酸盐 [As(Ⅲ)]、砷酸盐 [As(V)]、一甲基砷酸盐 (MMA)、二甲基砷酸盐 (DMA) 的测定采用高效液相色谱-氢化物发生-原子吸收法测定。

高效液相色谱仪由 YSB-2 型国产平流泵（中科院上海分院科学仪器厂）、六通阀进样器和定量管组成，分离色谱柱为北京化工冶金研究院研制的 YSA III 型阴离子交换柱（粒径为 10 μm ）。4 种砷形态分离采用分阶淋洗法，即进样后经 5 s 去离子水后，用 0.015 mol/L $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$ ($\text{pH} = 6.2 \sim 6.3$) 缓冲液淋洗 3.0 min，用 0.02 mol/L MH_4HCO_3 、1.0 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液淋洗 1.0 min，然后用去离子水淋洗 20 min。色谱柱后淋出物用 1.0% (W/V) KBH_4 和 0.375 mol/L HCl 将砷化合物还原为相应氢化物。生成的氢化物由氮气载入具石英管原子化器的原子吸收分光光度计进行测定。

7. 高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光法检测尿砷形态^[37]

采用 15 cm 长、3 μm 粒径的 HPLC 柱快速分离人尿中不同形态砷：As(III)、As(V)、一甲基砷 (MMA) 和二甲基砷 (DMA)，然后以氢化物发生-原子荧光检测。该法分析常见砷的四种形态只须 4 min 即可完成，检出限在 $\mu\text{g/L}$ 级。

(1) 试剂和标准 含 1000.0 mg/L As(III) 的原子吸收砷标准溶液 (Sigma, St. Louis, MO) 用作主要砷标准；砷酸钠 [$\text{As}(\text{O})\text{OH}(\text{ONa})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] 和二甲基砷酸钠 [$(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{O})\text{ONa}$] 由 Sigma 提供，一甲基砷酸钠 [$\text{CH}_3\text{As}(\text{O})\text{OHONa}$] 由 Chem Service (West Chester, PA) 提供。这些含砷化合物的 1000 mg As/L 母液以 0.01 mol/L 盐酸溶解合适量的相应砷的化合物配制而得，它们的标准溶液通过去离子水系列稀释配制而得。砷酸钠、一甲基砷酸钠和二甲基砷酸钠溶液中砷的浓度以原子吸收砷标准溶液用 ICP-MS 和 FAAS 分析来标定。HPLC 流动相所用的试剂包括四丁基羟胺 (Aldrich, Milwaukee, WI)、丙二酸 (Aldrich, Milwaukee, WI)、HPLC 级甲醇 (Fisher, Pittsburg, PA)。用去离子水配制所得的流动相溶液在使用前以 0.45 μm 膜过滤。新鲜的 1.3% NaBH_4 (Aldrich) 溶液以 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液当天配制。所用试剂纯度均在分析纯以上。

(2) HPLC 分离和 HGAFS 检测 本工作所用 HPLC 系统由带有 5 ml/min 不锈钢泵头的 Gilson 370 型泵 (Middleton, WI)，配备有 20 μl 进样阀的 Rheodyne 六通样品注入阀 (Model 7725i) 和一根合适的柱子组成。短的反相 C_{18} 柱 (ODS-3, 150 mm $\times$ 4.6 mm 内径, Phenomenex, Torrance CA) 用于四种不同形态砷的形态分析。

柱子安装在由温度控制器 (Model TC-50, Eppendorf) 控制的柱加热器 (Model CH-30, Eppendorf) 中，柱温维持 30 $^\circ\text{C}$ 。流动相通过置于柱加热器中的 50 cm 长的柱前不锈钢毛细管线圈预加热到柱温。温度控制器可提供 ± 0.1 $^\circ\text{C}$ 的温度稳定性和 ± 1 $^\circ\text{C}$ 的准确度。

氢化物发生原子荧光光谱仪 (HGAFS) (Model Excalibur 10.003, PS Analytical, Kent, UK) 用作 HPLC 的检测器。原子荧光检测器由激发源，原子化池，荧光收集光学系统，光电倍增管和数收单元组成。Ar/ H_2 扩散火焰石英管用作原子化池进行原子化，砷空心阴极灯用于荧光激发。砷原子荧光 (193.7 nm) 通过与激发光成合适角度收集，并通过多反射滤光器滤光以减少散射和背景噪声，然后用遮蔽式光电倍增管检测。

HPLC 的流出物在两个 Teflon 接头 T_1 和 T_2 处直接与连续流动的盐酸和硼氢化钠汇合，盐酸和硼氢化钠通过蠕动泵连续引入。当 HPLC 流出物，盐酸和硼氢化钠溶液混合后，反应线圈中就会有氢化物发生。该反应线圈的长度为 1m (1 mm 内径)，以确保氢化物发生反应完全。所产生的氢化物通过气液分离器与残液分离，然后用连续流动的载气 Ar 引入到原子荧光检测器中检测。

(3) 样品处理 冻干尿中有毒金属标准样品 NIST SRM 2670 (NIST Gaithersburg MD)，根据 NIST 推荐的方法，通过加入 20.0 ml 去离子水重新组成，含高浓度的有毒金属的标样

中总砷的标准浓度为 $480 \pm 100 \mu\text{g/L}$, 其他含正常浓度的有毒金属的标样中没有给出砷浓度的标准值, 只给出了 $60 \mu\text{g/L}$ 的参考值。所有的上述标准样品均没有给出任何砷的形态信息。尿样: 用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后进行分析。

8. 新型氢化物发生技术——可移动还原床氢化物发生器Ⅲ作为毛细管区带电泳-电感耦合等离子体发射光谱的接口分析砷的形态^[38]

应用可移动还原床氢化物发生器 (MRBHG) 将经毛细管区带电泳 (CIE) 分离之后的各种砷的化合物转换为相应的氢化物, 然后再被引入到电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 进行检测, 4 种砷的浓度检出限分别为: As(Ⅲ)、甲砷酸和 As(V) 为 0.32 mg/L , 二甲砷酸钠为 0.35 mg/L 。

(1) 仪器 采用 Baird PS-4 多道电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES)。

自制毛细管电泳仪, 包括一台 $0-100 \text{ kV}$ 高压电源 (Model JGF 80, 福建龙岩), 一台真空泵 (Model 2XZ-2, 浙江第三真空泵厂), 一根 $100 \mu\text{m}$ (内径) $\times 66 \text{ cm}$ 的毛细管 (河北永年光纤厂)。毛细管的入口端保持正高压, 出口端即与 MRBHG 连接的一端保持地电位。实验采用流体力学进样, 毛细管的入口端浸入到样品瓶中, 在比毛细管出口端高出 24 cm 的情况下保持 60 s 。施加在毛细管两端的电压保持在 15 kV 。

(2) 试剂 50 mmol/L 的磷酸盐缓冲溶液由分析纯的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配制而成, 然后用 $0.45 \mu\text{m}$ 的乙酸纤维素膜过滤。

1000 mg/L 的各种砷化合物的贮备液用以下标准物质配制: As_2O_3 溶于 0.05 mol/L NaOH , 砷酸氢二钠 ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、甲砷酸 (MA)、二甲砷酸钠 (DMA) 均直接溶于水。实验所需的标准溶液由标准贮备液当天稀释而成。所有溶液均由超纯水配制 (Milli-Q 超纯水装置)。

还原剂为 KBH_4 和酒石酸的混合粉末。在混合之前, KBH_4 和酒石酸均被分别碾磨, 然后过 80 目筛, $m_{\text{KBH}_4} : m_{\text{酒石酸}}$ 为 $1:3$ 。

9. 液相色谱分离-氢化物发生原子吸收法测定血清中不同形态的有机砷化合物^[39]

在色谱柱与检测器之间增设一个紫外线消解装置, 使砷化物在发生氢化前先行消解, 然后再用氢化物发生原子吸收光谱法测定 6 种有机砷化合物, 即甲基砷酸 (MMA)、二甲基砷酸 (DMA)、砷三甲胺内酯 (AsB)、砷胆碱 (AsC)、三甲基氧化砷 (TMAO) 和四甲基砷 (TMA^+), 检出限 ($\mu\text{g/L}$) 为 MMA (1.0)、DMA (1.3)、AsB (1.5)、AsC (1.5)、TMAO (2.0) 和 TMA^+ (1.6), 相对标准偏差小于 5% 。该法可应用于分析血清中的有机砷化合物。

(1) 试剂 MMA、DMA、AsB、AsC、TMAO 和 TMA^+ (比利时根特大学原子能研究所提供) 的标准溶液用水配制。 $2\% \text{ NaBH}_4$ (Janssen Chimica, Beerse, Belgium) 水溶液内含 $0.05\% \text{ NaOH}$, 使用时新鲜配制。 1.5% 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Janssen Chimica) 水溶液中含 $4\% \text{ NaOH}$ 。色谱流动相为 50 mmol/L HCl - 25 mmol/L 磷酸盐溶液, pH 值约为 1.6 左右。本实验所用水为去离子后又经过一个 Milli-Q 纯化系统 (Millipore, Bedford, MA, USA) 纯化的高纯水。所用酸均经过亚沸蒸馏。所用试剂均在分析纯以上。

(2) 仪器 高效液相色谱分离体系由一个 Model 526 高压泵, 一个 Model 9010 六通阀 (Metal-free, Alltech, Deerfield, IL, USA) 和一个阳离子交换柱 ($4 \times 250 \text{ mm}$, Ionpac CS 10, Dionex, Sunnyvale, CA) 组成。样品注射体积为 $100 \mu\text{l}$ 。氢化物发生体系包括一个 FLAS 200 流动注射系统和一个石英原子化器 (Perkin-Elmer, Norwalk, CT, USA)。该原子化器

的原子化温度为 900 ℃。检测采用一个 3030 原子吸收分光光度计 (Perkin-Elmer, Norwalk, CT, USA), 配备一个 EDL 光源 (As)。测量波长为 193.7 nm, 狭缝宽度为 0.7 nm。用一个低压紫外灯 (6 W, 12 cm × 3 cm) 提供样品消解所需的能量。

(3) 分析过程 100 μl 样品通过六通阀注射进入色谱分离体系。不同形态含砷化合物的谱带流出色谱柱后被插入的 Ar 气泡 (0.5 ml/min) 分割并与 Na₂S₂O₈ 溶液混合。AsB、AsC 和 TMA⁺ 在经过环绕在紫外灯壁上的盘管时被矿化。不同含砷化合物经与 NaBH₄、HCl 溶液混合产生氢化物, 气液成分经相分离器分离, 由原子吸收光谱测量砷原子的吸收信号。

10. 离子色谱法测定三价砷和五价砷^[40]

用 H₂O₂ 氧化 As(Ⅲ) 为 As(V), 继而用抑制电导离子色谱法测定总的 As(V), 再用差减法计算三价砷的含量。该法可用于测定废水中的砷。

(1) 仪器 Dionex4000i 离子色谱仪, 配以电导检测器, Dionex HPIC-AG₄ 保护柱和 HPIC-AS₄ 分离柱, Dionex 4270 积分仪, Dionex AMMS-HPIC 微膜抑制器。

(2) 试剂 所用试剂均为分析纯, 全部溶液包括淋洗液、再生液均用二次去离子水配制 (电导 < 1 μs)。

(3) 色谱条件 测样时淋洗液为: 2 mmol/L Na₂CO₃/2 mmol/L NaOH, 流速 2.0 ml/min; 色谱柱: Dionex HPIC-AG₂; 再生液: 25 mmol/L, 流速 1.5 ml/min; 抑制器: Dionex HPIC-AMMS; 检测器量程: 10 μs; 进样体积: 50 μl。

11. 离子色谱-氢化物发生-原子吸收法测定天然水中的砷形态^[41]

用离子色谱分离天然水中的砷酸盐 [As(V)], 亚砷酸盐 [As(Ⅲ)], 甲基砷酸盐 (MMAA) 和二甲基砷酸盐 (DMAA) 等砷的形态, 继而以 KBH₄ 还原, 原子吸收法检测。按上述砷形态顺序, 检出限以砷计分别为 0.8 μg/L、0.2 μg/L、0.4 μg/L 和 0.4 μg/L。该法用于湖水样及市售矿泉水样的分析, 加标回收率为 93.7% ~ 107.5%。

(1) 试剂与离子交换色谱法 砷形态标准溶液: As(Ⅲ)、As(V)、MMAA、DMAA 各贮备液浓度为 1000 mg As/L, 稀溶液于临用前逐级稀释至所需浓度。磷酸盐溶液: 取 0.03 mol/L KH₂PO₄ 溶液用 0.03 mol/L K₂HPO₄ 调至 pH 值 6.2~6.3。0.2 mol/L (NH₄)₂CO₃ 溶液。1.0% (W/V) KBH₄ 溶液: 1.0g KBH₄ 溶于 100 ml 0.25% (W/V) KOH 溶液。1.5 mol/L HCl。

试剂 MMAA 和 DMAA 纯度 99.9%, 其余试剂均为分析纯或优级纯。实验用水是重蒸去离子水。

离子色谱柱是 YSA-II 型阴离子交换色谱柱, 系两根串联的内径均为 4 mm、长度各为 125 和 250 mm 的不锈钢柱, 由核工业部北京冶金研究所制造。

(2) 联用装置 联用装置由砷形态分离、氢化物发生和原子吸收测量 3 部分组成, 示意于图 4-2。

(3) 操作条件、步骤 平流泵流量 3.00 ml/min, 进样 100 μl 或 350 μl, 1.5 mol/L 盐酸流量 1.2 ml/min, 1.0% KBH₄ 流量 1.0 ml/min, N₂ 流量 120 ml/min, 原子化炉温度 850~950 ℃, 砷灯电流 18 mA, 测量用波长 193.7 nm, 狭缝 1.00 nm, 用预选择标尺扩展浓度测量方式, 标尺扩展 50 倍, 阻尼 B 挡, 记录仪量程 10 mV, 记录纸速 8 或 16 mm/min, 按上述条件启动联用装置有关部件。旋转切换阀六通阀至适宜位置, 由平流泵输送欲用流动相。将柱用 0.2 mol/L (NH₄)₂CO₃ 淋洗 2.5 min 再用重蒸去离子水平衡 10 min, 转动六通阀进水样, 30 s 后切换 0.03 mol/L 磷酸盐淋洗 3 min, 从柱依次洗脱出各砷形态, 与蠕动泵送入

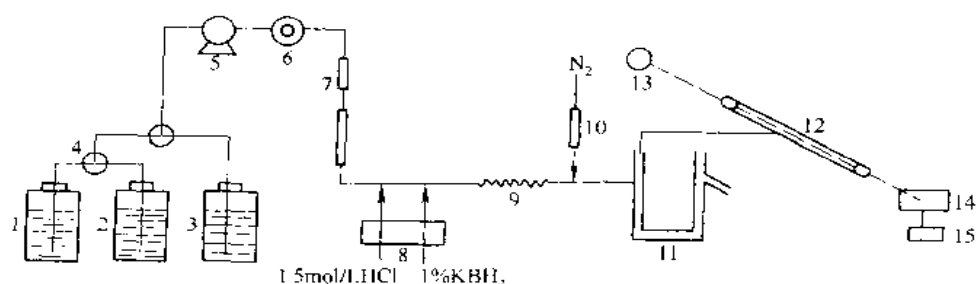


图 4-2 联用装置

1~3—贮瓶，分盛 0.2 mol/L 碳酸铵，电蒸去离子水和 0.03 mol/L 磷酸盐；4—切换阀；5—YSB-2 型半流泵；6—六通进样阀；7—阴离子交换色谱柱；8—HL-2 型蠕动泵；9—氯化物发生反应盘管内径 1 mm 长 70 cm；10—转子流量计；11—玻璃气液分离器；12—原子化炉（T 型石英管，横管内径长度为 8 和 140 mm 外缠加热丝，竖管内径长度为 4.5 和 80 mm）；13—日立砷空心阴极灯；14—澳 AA6 型原子吸收分光光度计；15—台式记录仪

的盐酸和 KBH_4 溶液在盘管中反应发生相应氢化物，由 N_2 带至气液分离器，分出残液，让氢化物导入原子化炉，在记录仪上得到顺序为 $\text{DMAA} \rightarrow \text{As(III)} \rightarrow \text{MMAA} \rightarrow \text{As(V)}$ 的色谱图。同时用重蒸去离子水配一系列等浓度 4 种砷形态的混合标液，按上述步骤进样做出峰高对浓度的标准曲线，作水样定量用。

12. 离子色谱法测定矿物药中可溶性砷(III)和砷(V)^[42]

以流速为 1.0 ml/min 的 3.5 mmol/L Na_2CO_3 淋洗液在 YSC-4A 阴离子交换柱上分离，YS-Z 柱抑制，然后用 HLC-601 离子色谱仪电导检测器检测。该方法的最小检测限为 70 $\mu\text{g/L}$ ，回收率为 96%~107%，相对标准偏差为 4.7%。

(1) 仪器和试剂 HLC-601 型离子色谱（日本东洋曹达公司制造）、电导检测器、3066 型记录仪、仪器接口等部件改进后，安装北京核工业部五所生产的 4.0 mm 内径 $\times$ 6 cm YSC-4A 保护柱、4.0 mm 内径 $\times$ 20 cm YSC-4A 阴离子分离柱和 4.0 mm 内径 $\times$ 25 cm YS-Z 抑制柱。

配制淋洗液和标准样品等所用试剂为优级纯。

人工胃液：用盐酸配制。取 0.56 ml 浓盐酸，稀释至 1000 ml。

砷(V)标准溶液的配制：精确称取 As_2O_3 1.32 g，加 25 ml 1.0 mol/L NaOH 溶液溶解，再稀释至 100 ml，滴加 2 滴酚酞，用 1.0 mol/L HCl 中和，再稀释至 1000 ml，得 1.000 g/L 砷(III)溶液；取 50 ml 砷(III)溶液，加新制王水 50 ml 氧化，水浴加热至干，再用水溶解定容至 50 ml，得 1.000 g/L 砷(V)标准溶液。

(2) 离子色谱分析条件 淋洗液：3.5 mmol/L Na_2CO_3 ；流速：1.0 ml/min；电导检测量程：5 μS ；增益：5；记录仪灵敏度：0.5 mV/mm；色谱进样：50 μl ；定量：峰高（或峰面积）外标法。

(3) 差减法测定砷(III) 精确称取 0.1 g 矿物药样品（粒径 0.07~0.15 mm），置于 100 ml 烧杯中，加人工胃液 20 ml，37 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中恒温 4 h，过滤并收集滤液，加水定容至 100 ml，色谱进样测定溶液中砷(V)（包括 H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-} 、 AsO_4^{3-} ； AsO_3^{3-} 酸性很弱，无响应）。然后分取一定量样品溶液，加入新配制的王水氧化，再色谱进样测定砷(V)，砷(V)两次分析结果之差为砷(III)的含量。

13. 分光光度法测定环境样品中亚砷酸盐、砷酸盐、甲基胂酸和二甲基胂酸^[43]

样品中的亚砷酸盐、砷酸盐、甲基砷酸和二甲基胂酸通过 KBH_4 还原为相应的砷化氢，砷化氢和甲基胂化氢与二乙基二硫代氨基甲酸银 (AgDDC) 形成两种不同颜色的络合物，用分光光度法测定吸光度，建立并解联立方程式，可测得各种形态砷的含量。该法对于环境样品中这 4 种形态砷的定量检出限为 $1.0 \mu\text{gAs}$ ，回收率达 $90\% \sim 100\%$ 。

(1) 主要仪器设备及试剂 7211 分光光度计 (数字显示)，国产。

As(III) 、 As(V) 、MMAA、DMAA 均配成 1.0 mgAs/ml 的标准贮备溶液，用时稀释 200 倍。其中 MMAA 和 DMAA 标样由美国 Texas A & M 大学提供。

5% KBH_4 溶液 1.0 g KBH_4 溶于 20 ml 0.1 mol/L NaOH 中，当日配制。

AgDDC 吸收液 称取 0.6 g AgDDC 于 250 ml 烧杯中，加入 6 ml 三乙醇胺和 200 ml 三氯甲烷，低温加热并搅拌，使试剂完全溶解，用脱脂棉过滤，贮棕色玻璃瓶内。

所用试剂均为分析纯或特纯级。

(2) 样品处理及分析步骤

① 水样 取样后经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤，由于地表水和地下水含砷量较低，需浓缩后加盐酸使水样酸度为 0.1 mol/L，备用。

第一步取处理水样 20~25 ml 置反应瓶中，加入 0.01 mol/L EDTA，加 15.0 ml pH 值 4 的缓冲液，在吸收管中放入 5.0 ml AgDDC 氯仿吸收液，用注射器取 4.0 ml 5% KBH_4 ，醋酸铅棉管中放入醋酸铅脱脂棉，接好反应装置，先用 N_2 吹 1 min 后，减小 N_2 流量使 KBH_4 反应完全，缓慢注入 KBH_4 溶液，4 min 内注完，然后加大 N_2 流量为 50 ml/min，吹 7 min 后停 N_2 ，取下吸收管，把吸收液转移至 1 cm 比色皿，分别在 520.0 nm 和 410.0 nm 波长下测吸光度值，以 AgDDC 吸收液作空白。

第二步是将上述反应后的水样用 N_2 除尽多余的气体，然后迅速加 4 ml 6 mol/L 盐酸调 pH 值 ≤ 1.0 ，其他步骤相同，测出两种波长下的吸光度值，按下列公式计算 4 种形态砷的含量。

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad & \begin{cases} \text{As(III)} = \frac{A_{520}s_1b_2 - A_{410}s_1a_2}{a_1b_2 - b_1a_2} \\ \text{DMAA} = \frac{A_{410}s_1a_1 - A_{520}s_1b_1}{a_1b_2 - b_1a_2} \end{cases} \\ \text{(II)} \quad & \begin{cases} \text{As(V)} = \frac{A_{520}s_2d_2 - A_{410}s_2c_2}{c_1d_2 - d_1c_2} \\ \text{MMAA} = \frac{A_{410}s_2c_1 - A_{520}s_2d_1}{c_1d_2 - d_1c_2} \end{cases} \end{aligned}$$

A : 吸光度值; s_1 : 第一步值; s_2 : 第二步值; a, c : 520 nm 标准曲线斜率; 1: 代表 As(III) 或 As(V) ; b, d : 410 nm 标准曲线斜率; 2: 代表 DMAA 或 MMAA。

② 土样 取样后在室内自然风干，研磨，通过 100 目筛，备用。取一定量处理好的土样置聚乙烯瓶中，加入 100 ml 0.1 mol/L NaOH 浸提液，用振荡器振荡 1 h，静置 12 h，经快速定量滤纸过滤后，再经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤，取此滤液测定，方法同水样。

14. 树脂快速静态分离-石墨炉原子吸收光谱法测定砷的形态化合物^[44]

用离子交换树脂静态吸附和溶剂萃取相结合来分离样品中砷的 4 种形态化合物: As(III) 、 As(V) 、MMA 和 DMA。然后以塞曼 GFAAS 测定形态的含量。该方法对 As(III) 、 As(V) 、MMA、DMA 和总 As 的检出限分别是 $0.94 \mu\text{g/L}$ 、 $0.89 \mu\text{g/L}$ 、 $0.94 \mu\text{g/L}$ 、 $0.26 \mu\text{g/L}$ (富集 4 倍) 和 $0.90 \mu\text{g/L}$ ，可应用于河水和植物中砷形态分析。

(1) 仪器和试剂 所用仪器为日立 Z180-80 原子吸收光谱仪。

各种形态砷标准贮备液按常规法配制并经校正后使用。 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液含 $\text{Pd} 1\text{mg/ml}$ 。其余试剂均为分析纯试剂, 实验用水是去离子水经石英亚沸蒸馏器蒸制。树脂为国产 717[#] 强碱型阴离子树脂和 732[#] 强酸型阳离子树脂, 经处理后使用。

(2) 操作步骤

① 离子交换树脂的静态吸附和解吸。加入 0.7 ml 树脂到 5~20 ml 含某一形态砷的溶液中, 室温搅拌 5 min 后, 使树脂和溶液分离, 对阴离子树脂用 5 ml 0.3 mol/L 的 HNO_3 分两次解吸, 每次搅拌 5 min; 对阳离子树脂用 5 ml 0.3 mol/L NH_4Ac 搅拌 5 min 1 次解吸。解吸液用 GFAAS 测定。

$$\text{吸附率}(\%) = \frac{\text{As}_{\text{解吸液}}}{\text{As}_{\text{吸附前液}}} \times 100\%$$

② 砷化合物的分离过程分离流程见图 4-3。

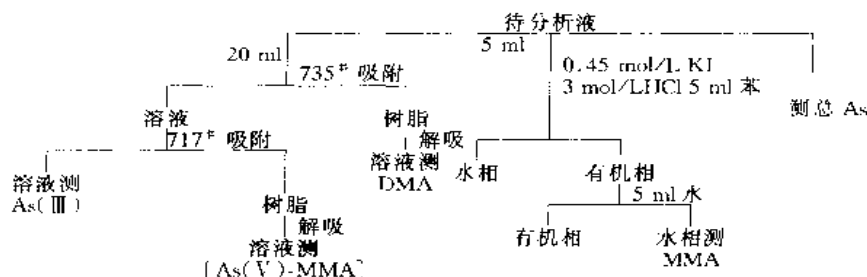


图 4-3 砷形态分析流程图

15. 高效液相色谱-氢化发生-火焰原子吸收光谱法 (HPLC-HG-FAAS) 测定砷的形态^[45]

用装配有阴离子交换柱的高效液相色谱分离四种砷化合物: 亚砷酸盐、砷酸盐、一甲基砷酸盐和二甲基砷酸盐, 然后以氧化物发生-火焰原子吸收光谱法 (HG-FAAS) 作高效液相色谱 (HPLC) 洗脱液中砷的连续检测系统。

(1) 试剂 亚砷酸钠和砷酸钠从 Sigma (St. Louis, MO, U.S.A) 获得。一甲基砷酸钠来自 Carlo Erba (Milan, Italy), 二甲基砷酸钠和 NaBH_4 来自 Wako (Osaka, Japan), 所有其他化学试剂均为分析纯。

(2) 标准溶液 砷化合物的贮备液 (1000 mg/L) 用蒸馏水配制, 它们在 5 天内使用, 使用前标准溶液由贮备液逐级稀释配制。

(3) 样品的制备 1 g 购自 *Hizikia fusiforme* 的 hijiki 样品浸泡在 30 ml 蒸馏水中 20 h 后, 用 Toyo 5A 滤纸 (Toyo Roshi Co Ltd., Tokyo, Japan) 过滤。测得总体积后, 一部分滤液注入 HPLC 系统。从 ICR 群中筛选出雄性老鼠, 向其口中注入剂量为 40 mg As/kg 体重的亚砷酸钠, 1 h 后被杀死。切除肝脏, 用冷的盐溶液洗涤, 然后在 3 体积 0.1 mol/L 的三羟甲基氨基甲烷-HCl 缓冲溶液 (pH 值 7.4, 0.25 mol/L 葡萄糖) 中均匀化, 均匀化后溶液以 100000 g/h 的转速离心, 上层清液注入 HPLC 系统。

(4) HPLC-HG-FAAS 检测 将标准液或 hijiki 提取液注入带有阴离子交换柱 (250 mm×4.6 mm 内径) 的 Varian 500 型的 HPLC 系统装置中, 用 50 mmol/L 磷酸盐缓冲液 (pH 值 6.75) 以 0.5 ml/min 流速来洗脱, 100 μl 每份肝样品的上层清液注入 HPLC 系统

中 [装配有一个凝胶渗透柱 (TSK GEL G3000SW; Toyo soda, 600 mm×7.5 mm 内径) 和一个 TSW SW 保护柱 (75 mm×7.5 mm 内径)], 用 5 mmol/L 三羟甲基氨基甲烷-HCl 缓冲溶液 (pH 值 7.2) 以 1 ml/min 的流速来洗脱。来自每支柱的洗脱液被引入氢化发生装置, (除特别说明外), 用蠕动泵将 10% 草酸或浓盐酸 (1 ml/min) 和 3% NaBH₄ 溶液 (1 ml/min) 混合。气态砷衍生物产生于反应盘管 (600 mm×0.5 mm 内径) 中, 通过气-液分离器从液相中分离出来, 然后用 N₂ 载入 FAAS 装置 (Varian AA-775, R106UH 光电倍增管) 的石英吸收池中, 并以空气-乙炔火焰加热, 砷的吸收用 FAAS 连续检测。

16. 在线光氧化-连续砷发生-原子吸收光谱法测定有机砷化合物^[46]

在柱后与氢化物发生器之间加一个光解法氧化装置, 使有机砷破坏生成可还原态后, 再用原子吸收光谱测定, 该法克服了直接氧化发生的局限性, 但对基体非常敏感。

(1) 仪器装置 在线光氧化氢化发生原子吸收检测系统包括: 流动注射氢化发生管, 光反应器, 气-液相分离器和砷检测器。

FIA 系统中 PTFE 管和 KCl-FT 接头组成, 进样时使用一个带有 100 ml 体积进样环管的六孔 Rheodyne50 型低压进样阀, 两台蠕动泵用来注入样品和流动相试剂。用在砷发生中的相分离器见有关文献。

光反应器由带有便携式紫外光源的汞灯组成, 紫外光源用来探测 TCL 板 (厚 1.5 cm, 20 cm) 上的样品。灯用长 5 m, 内径 0.56 mm 的 PTFE 管裹住, 光源发射 $\lambda_{\max}=254$ nm 的短波。此反应器周围用铝箔包住以增加光强, 并防止紫外光射入人眼中。

检测器为 305B 型的 Perkin-Elmer 原子吸收光谱仪, 装配有一个砷无电极放电灯 (electrodeless discharge Lamp), 检测在 193.7 nm 处, 氢火焰燃烧检测池中进行, 吸收信号用 Hewlett-packard model HP3396A 积分仪记录。可获得峰高和峰面积。

光氧化系统由光氧化单元 (Ace Glass, Vineland, NJ) 组成, 包括一个 1200 W 的高压汞灯 (外径 2.5 cm, 长 45 cm, Hanovia)、一个降温风扇和样品管。样品放在 150 ml 的溶凝硅试管中, 距灯 10 cm 远。

(2) 试剂 氧化剂: 将 20 mg/ml 过硫酸钾 (Fisher 纯度 99.9%) 放入 10 ng/ml NaOH 溶液中, 在使用前制备。还原剂 (每天制备): 将 30 mg/ml 的硼氢化钠 (Alfa) 放入 5 mg/ml NaOH 溶液中, 在使用前过滤。

标准贮备液由砷酸钠 (Matheson Coleman & Bell, OH, USA) 制得; 一甲基砷酸钠 (MMA, Battelle NW, Sequim, WA); 二甲次砷酸 (DMA, Sigma), 苯砷酸 (PAsA, Alfa) 和 α -砷酸 (α AsA, Aldrich)、偶砷基甜菜碱的合成见有关文献。参照石墨炉原子吸收光谱法规定的无机砷 (III) 来稀释溶液。所有的校准和测试用的溶液都由 0.1 mol/L HCl 和去离子水来配制。

(3) 实验方法 用间歇式反应器测试来优化光氧化的条件。在每次测试中, 将含有适当浓度氧化剂的偶砷基甜菜碱 (10 ml, 2.5 mg/L) 溶液放入溶凝硅试管中, 在 1200 W 的光源下照射 15 min。接下来, 在无氧化剂的情况下, 测试中性和碱性溶液。光氧化产物 (无机砷、MMA、DMA 和 TMA) 由间歇式砷还原和喷射, 再通过低温捕集、热分解, 最后用 AAS 检测。

通过光氧化器优化实验优化连续产生易挥发态砷的条件。光反应器 (载气流速 2.0 ml/min, 氧化剂流速 0.6 ml/min) 后的流出物用流速为 0.8 ml/min 的 8 mol/L HCl 酸化, 然后与流速为 0.8 ml/min 的硼氢化钠溶液混合, 硼氢化钠溶液浓度较高 (30 或

40 mg/ml)以还原过量的过硫酸盐和砷酸盐。还原反应在反应盘管(4 m)中进行, 肿蒸气发生通过He(流速为350 ml/min)来汽提, 然后流向气-液相分离器。分离出的气体在进入AAS的燃烧池前先与H₂和空气混合。瞬间信号被记录。在下面的实验中, 至少测试3个样品, 所得结果为峰面积的平均值。

过硫酸钾溶液、HCl和硼氢化钠溶液的流速应分别保持在0.6 ml/min、0.8 ml/min和0.8 ml/min。

在10 mg/ml NaOH溶液中分别测试过硫酸盐溶液的浓度分别为1 mg/ml, 5 mg/ml, 10 mg/ml, 20 mg/ml和45 mg/ml。45 mg/ml的溶液用蒸馏水配制。饱和K₂S₂O₄溶液的浓度大约为50 mg/ml; 载气流速为2.0 ml/min; 反应盘管长5 m。

在线检测分离的砷形态可以用离子色谱来完成。AsB、MMA、DMA和As(V)在强碱性阴离子交换柱(Macherey-Nagel, Nucleosil 10 SB column, 250 mm×4.6 mm内径)上分离, 0.05 mol/L磷酸钠缓冲液(pH=7.4)流速为1.5 ml/min, 进样量为200 μl。

三、铬的化学形态分析

(一) 铬的化学形态及其毒性

1. 铬的化学行为及其迁移转化

铬元素位于周期表第ⅥB族, 因此铬有6个价电子参加成键, 最高氧化态为6价, 并具有多种氧化态的特征。在自然界中主要形成铬铁矿, 大多以三价铬存在, Cr₂O₃微溶于水, 呈两性。在碱性条件下, 可以被H₂O₂或Na₂O₂氧化, 生成Cr⁶⁺的铬酸盐。铬的六价化合物有CrO₃、铬酸盐和重铬酸盐, 是常用的氧化剂。CrO₃溶于水生成铬酸H₂CrO₄。但在酸性溶液中也能形成Cr₂O₇²⁻。Cr⁶⁺与Cr³⁺之间的转化是重要的化学反应。在海水中, 溶解态铬主要以Cr(VI)、Cr(III)和有机铬等形态存在。Cr(VI)溶解度较大, 而Cr(III)溶解度较小。天然水中某些化学和生物过程可将Cr(VI)还原为Cr(III)。海水中的有机物也可还原Cr(VI)为Cr(III)。此外, 生物活动亦可促进海水中Cr(VI)的还原。Smillie^[47]等发现, 沉积物上覆水中Cr(VI)可被还原由硫酸盐还原菌产生的H₂S还原为Cr(III)。Aislabie^[48]等曾对新西兰Sawyes湾和Otago湾沉积物中细菌与Cr(III)的互相作用进行过系列研究, 发现排污口附近沉积物中Cr(III)可被细菌结合在其胞外多聚物上, 认为这是导致Cr(III)进入食物链的途径之一。

2. 铬的形态及其毒性

Cr³⁺是最稳定的氧化态, 是生物体内最常见的, 其在胃肠道不易吸收, 在皮肤表层与蛋白质结合为稳定络合物, 不易引起皮炎或皮肤溃疡, 故毒性不大, 而且Cr³⁺还是人体必须的微量元素, 缺铬能导致糖尿病。有的动物实验发现小鼠、大鼠严重缺铬时产生空腹血糖增高。而补充铬以后, 上述症状能纠正, 而且补充铬或摄入丰富铬的饮食, 能增强胰岛素的效应, 改善病人的耐糖量, 而起到辅助治疗和预防作用。还有的动物实验发现缺铬可导致脂代谢失调, 出现血清胆固醇升高、动脉脂升高, 出现动脉斑。如果给动物以足够的铬, 则不会出现上述情况。但是如果过量摄入则可能对人体造成损伤, 全肠外营养儿童过量摄入铬后, 肾小管过滤率呈明显降低, 而且这种降低可能是不可逆的或者需要较长时间才能恢复。一般认为Cr⁶⁺毒性比Cr³⁺大100倍, 它可影响细胞的氧化、还原, 能与核酸结合, 对呼吸道、消化道有刺激、致癌、诱变作用。吸入Cr⁶⁺化合物的粉尘或烟雾, 可引起急性呼吸道刺激症状, Cr⁶⁺是致敏原, 能引起过敏性哮喘。人群调查和动物实验表明长期暴露于铬, 特别是生产铬酸盐工人的肿瘤发病率增加。Cr⁶⁺具有诱变, 铬引起诱变作用的前提是必须

被细胞摄取,而 Cr^{3+} 不能被细胞摄取,便没有诱变作用。 Cr^{6+} 含量过高还会产生肠胃病和肝病。史吉平^[49] 等还发现不同价态的铬对小麦幼苗超氧化物歧化酶(SOD)活性的影响不同。林加涵^[50] 等也报道了不同浓度 Cr^{6+} 和 Cr^{3+} 对文昌鱼的毒性效应及对文昌鱼生长的影响。

(二) 铬的化学形态分析方法

1. 水中铬形态的石墨炉原子吸收分析——双颗粒树脂法^[51]

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 Cr(VI) , Cr(III) 不滞留在树脂上,树脂颗粒直接进入石墨管中进行测定。水中总 Cr 用石墨炉原子吸收法直接测定。 Cr(VI) 和总 Cr 的检出限分别为 $0.1 \mu\text{g/L}$ 和 $0.2 \mu\text{g/L}$,精密度分别为 3.77% 和 2.64%。该法能有效进行水中铬的形态分析。

(1) 试剂 717[#] 阴离子交换树脂 (20~30 目); 732[#] 阳离子交换树脂; Cr(VI) 贮备液 (1 mg/ml); Cr(III) 贮备液 (1 mg/ml); $\text{HCl}\cdot\text{NaOH}$ 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, 航天部 703 所热解石墨管。

(3) 仪器的主要工作条件 波长, 357.9 nm ; 狭缝, 0.4 nm ; 灯电流: 8 mA , 磁场强度, 1 T ; 负高压, 320 V ; 载气, 200 mlAr/min 。

(4) 操作步骤 将 6 颗树脂置于 5 ml 三角瓶中, 移取 2 ml pH 值 $3\sim 3.5$ 的水样, 放入一个小磁子, 在磁力搅拌器上水浴 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 搅拌 $15\sim 20 \text{ min}$ 。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。河水中的总 Cr 用石墨炉原子吸收法直接测定, 进样量为 $20 \mu\text{l}$ 。

2. 氢氧化铝共沉淀浮选石墨炉原子及收法测定水中铬(III)与铬(VI)^[52]

采用氢氧化铝共沉淀浮选, 石墨炉原子吸收光谱法测定水中痕量 Cr(III) , 再将 Cr(VI) 用硫酸亚铁还原成 Cr(III) 后, 用同样方法测得总 Cr 的含量, 然后通过差减法求得 Cr(VI) 的含量。该方法的检出限为 $0.027 \mu\text{g/L}$ 。

(1) 仪器和试剂

① 80-80 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。

② Cr(III) 标准贮备液: 准确称取分析纯铬粉溶于盐酸制得, 1000 mg/L 。

③ Cr(VI) 标准贮备液: 准确称取分析纯重铬酸钾溶于二次蒸馏水制得 1000 mg/L 。

④ 铝液: 准确称取高纯铝屑溶于盐酸, 二次蒸馏水稀释制得, 10 mg/ml 。

⑤ 硫酸亚铁溶液: 含 Fe(II) 1 mg/ml 。

⑥ 油酸钠溶液: 2 mg/ml 的 70% 乙醇溶液。

十二烷基硫酸钠溶液: 4 mg/ml 二次水溶液。

(2) 仪器工作条件 波长 359.3 nm 、灯电流 7.5 mA , 狭缝 1.3 nm , 进样体积 $10 \mu\text{l}$, 峰面积测定。

石墨条件: 干燥 $80\sim 120^\circ\text{C}$, 30.0 s ; 灰化 700°C , 30.0 s ; 原子化 2600°C , 7.0 s ; 净化 2700°C , 3.0 s , 原子化时停气。

(3) 实验操作

① 条件试验。往 250 ml 烧杯中加 200 ng Cr(III) [或 Cr(VI)], 二次蒸馏水至 200 ml , Al

(Ⅲ) 一定量, 用 2 mol/L 氨水和 0.1 mol/L 盐酸调 pH 值不同值, 搅拌, 加油酸钠、乙醇 1 ml, 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 10 ml, GFAAS 测定。

② 水样处理。采集水样, 加硝酸至 0.1% 固定, 取样 200 ml, 同样测定。

(4) 工作曲线的绘制 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 $\mu\text{g/L}$ 、0.20 $\mu\text{g/L}$ 、0.40 $\mu\text{g/L}$ 、0.60 $\mu\text{g/L}$ 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。

(5) 样品分析

① Cr(Ⅲ) 的测定。取 200 ml 采集水样, 同前操作, 共沉淀浮选后 GFAAS 测定即得。

② Cr(VI) 的测定。取 200 ml 采集水样, 加入 FeSO_4 溶液 [含 Fe(II) 1 mg/ml] 4 ml, 用盐酸 (1+1) 调 pH=2.0, 搅拌 15 min 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。

3. 离子色谱—火焰原子吸收光谱联用测定 Cr(Ⅲ) 和 Cr(VI)^[53]

采用离子色谱分离, Cr(Ⅲ) 不与阴离子树脂交换, 首先被带出色谱柱, 在记录纸上得到 Cr(Ⅲ) 的洗脱峰, Cr(VI) 与树脂交换, 后于 Cr(Ⅲ) 而被 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗脱, 得到 Cr(VI) 的洗脱峰, 分别测量两个洗脱峰面积, 然后用火焰原子吸收光谱同时测定 Cr(Ⅲ) 和 Cr(VI) 的含量, 该法可分别测定废水中 mg/L 级 Cr(Ⅲ) 和 Cr(VI)。

(1) 仪器装置及工作条件 离子色谱柱: 规格 2 mm $\times$ 200 mm, 内装双重网阴离子交换树脂 [华南理工大学应化系试制, 交换容量为 0.05 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (干)]。

平流泵: YSB-2 型 (中科院上海分院仪器厂)。

日立 180-150 原子吸收分光光度计及 Cr 空心阴极灯; 50 μl 进样器。

仪器工作条件: 分析波长 359.7 nm 光谱通带 1.3 nm; 灯电流 7.5 mA 乙炔压力 0.35 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$; 空气压力 1.1 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$; 056 记录仪为走纸速度 5 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(2) 试剂

Cr(Ⅲ) 标准溶液: 100 mg/L, 用 99.99% 金属铬配制。

Cr(VI) 标准溶液: 175 mg/L, 用优级纯重铬酸钾配制。

Cr(Ⅲ)、Cr(VI) 混合液: 用上述两种溶液按 1:1 体积混合配制。

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗脱液: $5\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

(3) 测定步骤 把测试溶液调至适当的 pH 值, 用进样器吸取一定体积, 注入离子色谱柱。Cr(Ⅲ) 不与阴离子树脂交换, 首先被带出色谱柱, 在记录纸上得到 Cr(Ⅲ) 的洗脱峰。Cr(VI) (以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在) 与树脂交换, 后于 Cr(Ⅲ) 而被 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗脱, 得到 Cr(VI) 洗脱峰。分别测量两个洗脱峰面积, 则可同时测定 Cr(Ⅲ) 和 Cr(VI) 含量。

4. 酶-碱消化, GFAAS 法测定肉类食品中 Cr(Ⅲ) 和 Cr(VI)^[54]

用 0.2% 的三种蛋白酶的混合溶液和氢氧化钠消化肉类食品, 消化液经 DPC-TBP 萃取分离后用塞曼效应石墨炉原子吸收法 (GFAAS) 分别测定 Cr(Ⅲ) 和 Cr(VI), Cr(Ⅱ) 和 Cr(VI) 的回收率为 95%~110%。测定灵敏度分别为 0.023 $\mu\text{g/g}$ 和 0.006 $\mu\text{g/g}$ 。

(1) 主要试剂和仪器 酶制剂及其配制: 称胰蛋白酶 (进口) 分装, 木瓜蛋白酶 (德国产), 枯草杆菌蛋白酶 (上海产) 各 100 mg, 加 pH 值 7.8 的 KH_2PO_4 -NaOH 缓冲溶液 50 ml, 在 37 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中电磁搅拌溶解后使用; 或分装后存于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 低温冰箱中, 需要时解冻

后再用。此为混合酶溶液；以上各蛋白酶和胃蛋白酶的单一酶溶液按同样方法配制和保存。注意：(a) 配制酶溶液所用的去离子水需经高温灭菌，以免水中的微生物消耗蛋白酶；(b) 酶溶液不宜反复冻融。

Cr(Ⅲ)和Cr(VI)标准分别以铬粉和 $K_2Cr_2O_7$ 标准品配制。

氢氧化钠（优级纯）；可溶性淀粉（化学纯）；高氯酸（分析纯）；1%二苯碳酰二肼（随用随配）；磷酸三丁酯（分析纯）；硝酸铵（分析纯）。

DS-1型高速组织捣碎机；PHS-2型酸度计；81-2型磁力恒温搅拌器。

(2) 样品的消化及测定 肉类样品洗净，吸干表面的水。称100 g，切碎后置于高速组织捣碎机内，加去离子水100 ml，捣碎3次，每次3 min；搅匀后，称浆液100 g于烧杯内，电磁搅拌加热煮沸5 min。冷却后用0.1 mol/L NaOH调至pH值7.8，加入混合液5.0 ml，搅拌使样品分散，在水浴中或温箱中37℃保温1.5 h，移入50 ml玻管中，加入0.5 g可溶性淀粉，2.5 g氢氧化钠，盖上胶塞，塞上插入一注射针头作排气用，水浴沸腾2 h。溶液移入烧杯，电磁搅拌下加高氯酸至pH值为7；移入分液滴斗，加1+4高氯酸0.5 ml，硝酸铵2 g，1% DPC溶液1.0 ml，TBP 5.0 ml，振荡3 min，静置分层。用石墨炉原子吸收光谱分别测定水相中的Cr(Ⅲ)和有机相中的Cr(VI)含量。

(3) 标准曲线的绘制 取去离子水10 ml于烧杯中，加入Cr(Ⅲ)和Cr(VI)各100 μg，NaOH 2.5 g，按样品的萃取步骤处理。萃取分离后，水相和有机相分别以去离子水和TBP定容为25.0 ml〔含Cr(Ⅲ)和Cr(VI)分别为0.4 μg/ml〕；用此溶液分别稀释为0.1 μg/ml，0.2 μg/ml，0.3 μg/ml和0.4 μg/ml的水相和有机相标准系列制作标准曲线，按同样步骤测定试剂空白。

5. 活性氧化铝富集，火焰原子吸收法测定铬(Ⅲ)和铬(VI)^[55]

用0.2 mol/L氨水将活性氧化铝转化为碱式以吸附Cr(Ⅲ)，1 mol/L HNO₃洗脱；用0.01 mol/L的硝酸将活性氧化铝转化为酸式以吸附Cr(VI)，0.2 mol/L氨水洗脱，然后用火焰原子吸收光谱分别测定Cr(Ⅲ)和Cr(VI)的含量。两种价态离子的校正曲线浓度范围在1~50 μg/L之间，检测限分别为0.6 μg/L和0.7 μg/L，实际水样中的加标回收率在85%~105%之间。

(1) 主要试剂 用99.99%的纯金属和分析纯的 K_2CrO_4 分别配成1 mg/ml Cr(Ⅲ)、Cr(VI)贮备液。

(2) 仪器及其工作条件 日立180—50原子吸收分光光度计；日立056记录仪；高性能空心阴极Cr及其电源；

YL-100型流动注射仪（北京有色金属研究总院研制）。分析波长：357.9 nm；光谱通带：1.3 nm；空气压力：1.7 kg/cm²；记录仪纸速：10 min/min；输出电压：10 mV；标尺扩展：1。

(3) 富集分离柱制备 取140~200孔色谱用活性氧化铝粉末（上海化学试剂厂生产），装于长50 mm、内径2 mm的聚四氟乙烯管内，用内径0.5 mm的聚四氟乙烯管为联接管路。

(4) 实验过程 用装有微型柱的FI系统富集分离Cr(Ⅲ)、Cr(VI)，一个FI流程包括平衡、进样、冲洗和洗脱四个步骤。洗脱液直接送到FAAS的喷雾燃烧器中，用056记录仪记录吸收峰。

6. 离子浮选石墨炉原子吸收光谱法测定水中痕量Cr(VI)/Cr(Ⅲ)^[56]

以二苯卡巴肼 (DPCT) 和十二烷基硫酸钠 (SLS) 为浮选剂分离浓缩 Cr(VI), 然后用石墨炉原子吸收光谱测定 Cr(VI) 含量; Cr(III) 用 $K_2S_2O_8$ (0.6%) 氧化成 Cr(VI), 同法测得 Cr 的总量, 再用差减法求出 Cr(III) 的含量, 检测限为 0.03 mg/L, 变异系数小于 4%。该方法用于水中痕量 Cr(VI) 和 Cr(III) 的测定, 结果满意。

(1) 仪器和试剂 日立 180-80 原子吸收分光光度计; 铬空心阴极灯 (日立厂); 056 型双笔记录仪; 浮选池。

Cr(VI) 标准溶液 $1\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$; Cr(III) 标准溶液 $1\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$; 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。

(2) 石墨炉原子吸收光谱测量条件 分析线波长 357.9 nm; 狭缝 1.3 nm; 灯电流 7.5 mA; 干燥温度和时间 80~120 °C 30 s; 灰化温度 700 °C, 30 s; 原子化温度和时间 2700 °C, 7 s; 净化温度和时间 2800 °C, 3 s; 氩气流量 $100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, 原子化停气, 进样量 10 μl ; 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。

(3) 实验方法 200 ml 水样[含 0.20 μg Cr(VI)]依次加入 HCl (1:1) 7.5 ml, 二苯卡巴肼 2 ml, 搅拌 5 min, 加十二烷基硫酸钠 1.5 ml, 将溶液转入浮选池中, 通入氩气流速为 30~50 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 进行浮选。收集液面上的泡沫与浮渣, 加 3 ml 无水乙醇消泡, 用水定容 10 ml。

7. 固氮蓝藻分离富集石墨炉原子吸收光谱法测定痕量 Cr(VI)、Cr(III)^[57]

选取固氮蓝藻分离富集 Cr(VI) 和 Cr(III), 用石墨炉原子吸收光谱法测定。取 10 ml 试样, 测定 Cr(VI) 的检测限为 0.1 $\mu\text{g/L}$, 变异系数为 3.2%, 在 0~45 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系好; 测定 Cr(III) 的检测限为 0.3 $\mu\text{g/L}$, 变异系数为 3.7%, 在 0~40 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系好。该方法选择性好、富集率高。测定矿泉水、海水及自来水中的铬, 获得满意结果。

(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, LDS-2A 型离心机; UV-120-02 型分光光度计。

(2) 试剂 硝酸、盐酸、氨水、Cr(VI) 及 Cr(III) 试剂为优级纯, 其余试剂均为分析纯, 二次蒸馏水, 二苯卡巴肼 (丙酮溶液)。

(3) 测量条件 分析线波长 359.3 nm, 灯电流 7.5 mA, 狭缝 1.3 nm, 氩气流速 200 ml/min, 干燥温度 80~120 °C, 30 s, 灰化温度 1500 °C, 30 s, 原子化温度 2700 °C, 7 s; 清除温度 2800 °C, 3 s, 进样体积 10 μl 。

(4) 实验方法 称取经烘干并研成 160 目的固氮蓝藻 6 mg, 用 5 ml 1% 盐酸浸泡 10 min, 离心分离。再用 10 ml 二次蒸馏水浸洗两次, 离心分离待用。

10 ml 试液加 6 mg 藻, 调 pH 值 3.5, 搅拌 10 min, 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 2 ml 0.5% 硝酸于沉积物中, 搅拌 2 min 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 0.1 ml, 0.1% 二苯卡巴肼, 搅拌 10 min, 加 6 mg 藻, 调 pH 值 2.6, 搅拌 10 min, 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。

8. 化学修饰石墨探针预富集—石墨炉原子吸收法测定 Cr(VI) 和 Cr(III)^[58]

用 TOPO 修饰的石墨探针络合富集 Cr(VI)、Nafion 修饰的石墨探针交换富集 Cr(II) 的双修饰石墨探针顺序预分离富集, 以石墨探针原子化法测定水体中 Cr(VI) 和 Cr(III)。Cr(III) 的检出限为 1.03 ng/ml, 线性范围为 0~51 ng/ml。Cr(VI) 的检出限为 0.37 ng/ml, 线性范围

为 0~81 ng/ml。Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)的回收率分别为 95%~98%与 98%~102%，用该法测定了清华运河水样和实验室自来水样，结果满意。

(1) 仪器及试剂 日立 180-80 型原子吸收分光光度计，日立 180-7400 型石墨管；pHs-3 型酸度计

Cr(Ⅲ)贮备溶液：准确称量光谱纯的金属铬 1.0230 g，用 10 ml (1+1) 盐酸加热溶解后，滴加几滴 H_2O_2 ，定容至 1000 ml。溶液酸度维持在 pH=2；Cr(Ⅵ)贮备溶液：准确称量干燥的 $K_2Cr_2O_7$ 基准试剂 2.8654 g，溶解于去离子水中，滴加数滴硝酸后定容至 1000 ml，溶液酸度维持在 pH=2； 5×10^{-3} mol/L TOPO 贮备溶液：用乙醇溶解一定量的 TOPO (E, Merck 公司) 配成；5% (W/V) Nafion 贮备溶液：用乙醇和水的混合溶剂 (10+1) 溶解 Nafion (Dopent 公司) 配成，实验用溶液在实验前用相应溶剂逐级稀释贮备溶液来得到。其他试剂均为分析纯。

(2) 修饰探针的制作 用非裂解石墨制成如图 4-4 所示形状的探针、用零号“金相砂纸”与硫酸纸将探针头部表面打磨至镜面光滑，探针在石墨炉中于 2950 ℃净化到吸光度为零，用微量进样器吸 3 μ l TOPO—乙醇溶液滴在探针头部的一面，在红外灯下烘干，然后再修饰探针头部的另一面，即得 TOPO 修饰探针。同法制 Nafion 修饰探针。

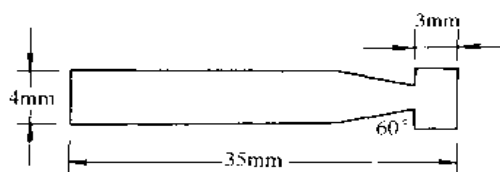


图 4-4 石墨探针的形状

(3) 原子吸收测定 将日立 180-7400 型石墨管的进样孔扩展成 $\phi 5$ mm $\times$ 2 mm 的缝口，将富集 Cr(Ⅵ)或 Cr(Ⅲ)的石墨探针插入石墨炉进样臂的小孔中，旋紧，调节探针高度使其全部进入石墨炉又不触及底部，前后调节使其不挡光，启动石墨炉升温程序，到原子化第 5~6 s 时迅速将石墨探针插入石墨炉内，记录吸光度值。

石墨探针原子化应用的测定条件如下：仪器条件为光谱带宽 1.3 nm，灯电流：10 mA；波长：357.9 nm；测量方式：峰面积测量。石墨炉升温程序为灰化温度：1200 ℃；灰化时间：20 s，原子化温度：2850 ℃，原子化时间：13 s，净化温度：2950 ℃，净化时间：3 s。在石墨炉内不经历干燥程序。载气 (Ar) 流量：200 ml/min，原子化阶段停气。

9. 活性氧化铝分离—DPC 光度法测定工业废水中 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)^[59]

在 0.05~2 mol/L HCl 酸度条件下，用活性氧化铝分离工业废水中 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)，吸附的 Cr(Ⅵ)用 1 mol/L NH_4OH 在柱上洗脱，Cr(Ⅲ)留在溶液中，然后分别用分光光度计测定其含量。该方法的相对标准偏差小于 8%，回收率为 84.5%~102%。

(1) 仪器与试剂 721 型分光光度计。

活性氧化铝：上海分子筛厂，80~100 目，小型 Al_2O_3 柱内径 $\phi 4$ mm，长 180 mm。

装柱：将 1.5 kg 活性氧化铝，依次用 30 ml H_2O ，20 ml mol/L HCl，40 ml H_2O ，20 ml，1 mol/L NH_4OH ，40 ml H_2O ，反复漂洗，除去浑浊液，并洗至中性，常规湿法装柱。

柱的再生：先用 30 ml 水洗去 NH_4OH ，然后用 10 ml 0.1 mol/L HCl 转成 Cl 型，流速 2.5 ml/min。

其余试剂按常法配制，试剂为分析纯，水为去离子水。

(2) 分析步骤 取适量含铬水样，0.1 mol/L HNO_3 调成中性，加入 5 ml 0.1 mol/L HCl 混匀后过柱，流出液置于 250 ml 烧杯中，水洗 4~5 次过柱，待测 Cr(Ⅲ)。

用 8 ml 1 mol/L NH_4OH 分 4 次洗脱至 50 ml 比色管中，洗脱中让 NH_4OH 在柱上适当

停留 2~3 min, 最后水洗, 总体积约 20~30 ml 待测 Cr(VI)。

10. 以茶叶为捕集剂分离测定铬(Ⅲ)和铬(VI)^[60]

在 0.01 mol/L NaAc 的 pH=6 的溶液中, 用处理茶捕集 Cr(Ⅲ), 而对 Cr(VI) 的捕集率很低, 分离后的 Cr(Ⅲ) 和 Cr(VI) 分别用二苯氨基脲光度法测其含量。

(1) 主要试剂和仪器 绿茶: 市售, 按有关文献用甲醛硫酸溶液处理; Cr(Ⅲ)、Cr(VI) 标准溶液, 浓度均为 2 mg/ml; 其他试剂均为分析纯。

Shimadzu UV-120-02 型紫外可见分光光度计。

(2) 捕集试验 在 0.01 mol/L NaAc 溶液中加入少量 HCl 或 NaOH 溶液, 调节 pH 值。于 100 ml 调好酸度的上述溶液中加入 1 mg Cr(Ⅲ) 或 1 mg Cr(VI), 处理茶 0.5 g, 室温下搅拌 30 min, 过滤, 用二苯氨基脲光度法测定滤液中的含铬量。

11. 分光光度法测定铀矿冶废水中微量总铬和六价铬^[61]

采用二苯碳酰二肼试剂在酸性条件下与六价铬反应, 生成二苯碳酰二肼铬, 在波长 540 nm 处用分光光度计测其含量; 总铬测定则采用高锰酸钾氧化, 使铬全部转化为六价, 同样测得总铬含量, 测定铬范围为 0.020~0.200 mg/L, 精密度 $\pm 5\%$ 。样品中加标回收率为 95%~105%。

(1) 仪器设备和试剂

① 仪器设备。751 型分光光度计 (上海分析仪器厂); 玻璃三角瓶, 100~125 ml; 比色管, 50 ml; 玻璃珠, 直径 3~4 mm。

② 试剂 所配备的化学试剂除指出纯度外, 其余均采用优级纯或分析纯。

H₂SO₄: 1+1; 1+9; 0.5 mol/L。

H₃PO₄: 1+1。

2% 亚硝酸钠水溶液, 贮于棕色瓶中, 放置在冰箱中 (或者用时临时配制)。

20% 尿素水溶液, 贮于棕色瓶中。

6% 高锰酸钾水溶液。

二苯碳酰二肼显色剂。称取 0.200 g 二苯碳酰二肼, 溶于 100 ml 95% 乙醇中, 不断搅拌, 并加入 400 ml H₂SO₄ (1:9) 混匀, 贮于棕色瓶中, 于冷暗处保存。如果溶液已经变色, 须重新配制。

铬标准溶液。称取 0.2829 g 优级纯粉状重铬酸钾 (称前应在烘箱内于 110~120 ℃ 温度下烘 2 h), 溶于蒸馏水中, 并稀释至 100 ml, 这时铬的浓度为 1000 mg/L。用时再稀释到 1 mg/L。

(2) 测定六价铬的标准曲线及操作步骤 在 7 个 50 ml 原比色管中, 分别加入 0 ml, 1 ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml, 8 ml, 10 ml 浓度为 1 mg/L 的铬标准溶液。并用蒸馏水稀释至标线, 再在各管中分别加入 2.5 ml 二苯碳酰二肼, 混匀, 放置 10 min 后, 进行比色测定。比色杯厚度 3 cm, 以试剂空白作参比, 在 540 nm 处测定, 并将所测的吸光度与对应浓度作标准曲线。

(3) 总铬的标准曲线及操作步骤 在 7 个 100 ml 的三角瓶中分别加入 0 ml, 1 ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml, 8 ml, 10 ml 浓度为 1 mg/L 的铬标准溶液。并用蒸馏水稀释至 50 ml, 再在各瓶中分别加入 6 粒玻璃珠, 各加 0.5 ml 的 0.5 mol/L H₂SO₄, 0.5 ml H₃PO₄ (1+1), 3~4 滴 6% KMnO₄ (至红色不消退), 加热煮沸, 直到体积约 20 ml。取下冷却, 冷却后向各瓶中加入 1 ml 20% 尿素溶液, 用滴管加 2% 亚硝酸钠溶液, 每加 1 滴都充分摇动, 直到紫

色刚退去。待瓶中不再冒气泡，将溶液转入 50 ml 比色管中，用蒸馏水稀至标线。各管中加入 2.5 ml 二苯碳酰二肼溶液，立刻充分摇动，放置 10 min 后测定，用 3 cm 厚比色杯。选择 540 nm 作吸收波长，用试验空白作参考，进行测定。用所测吸光度与对应的浓度作总铬的标准曲线。

(4) 样品分析 取铀矿冶废水水样，先用定量滤纸过滤，滤去水样中的固体渣质。用浓氨水调节其滤液 pH 值至中性。分别取 50 ml 处理水样按测总铬和六价铬的操作步骤，分别测定。测出的吸光度从标准曲线上查出对应的铬浓度。即为水样的铬浓度。

12. 吸收光谱电化学法测定 Cr(Ⅲ)、Cr(VI)^[62]

用原子吸收分光光度计和空心阴极光源组装成的吸收光谱电化学测量仪，测定电镀废水中的 Cr(Ⅲ) 和 Cr(VI)。

(1) 仪器与试剂 WF-5 原子吸收分光光度计，730 分光光度计，PZ 58-1 数字电压表，WJ-2 直流稳压稳流电源，雷磁 25 型酸度计，铬空心阴极灯，Cr(Ⅲ) 标准溶液 (1000 μg/L)，硫酸钾溶液 (0.03 mol/L)

(2) 测量程序 参照有关文献将电解吸收池装置在原子吸收仪的燃烧头上，使光掠过电极表面，取 7 ml 硫酸钾溶液于电解池中，在 5.0 V 下电解 1 min (工作电极为正)。切断电源，吸出溶液，用水清洗电极和电解池，取 7 ml 待测溶液 (含 0.03 mol/L 硫酸钾) 置于电解池中，调节仪器零点及电源电压 1.8 V，使工作电极为负极，接通电源，电解 3 min，读取吸光度。

(3) 试样分析

① 合成样品分析。在 Cr(Ⅲ) 和 Cr(VI) 各为 62.5 μg 的硫酸混合溶液中，加入 2 ml (1 mol/L) 亚硫酸溶液，加热赶尽二氧化硫，冷却后定容 50 ml，用标准曲线法测得总铬量 122.5 μg，回收 98%。标准曲线的线性范围 $(1 \sim 5) \times 10^{-6}$ Cr(Ⅲ)，其相关系数为 0.999。

② 离子交换分离 Cr(Ⅲ) 和 Cr(VI)。按离子交换分离条件分离 2.5×10^{-6} Cr(Ⅲ) 和 Cr(VI) 后，测得 Cr(Ⅲ) 和 Cr(VI) 分别为 2.5 与 2.4×10^{-6} ，回收率各为 100% 和 96%。

③ 电镀液中 Cr(Ⅲ) 和 Cr(VI) 的测定。某电镀液含 Cr(Ⅲ) 3 g/L、Cr(VI) 20 g/L 及 0.025 mol/L 硫酸。试样经适当稀释后，用离子交换法分离并测定。

13. 分光光度法测定茶汤及河水中铬的形态^[63]

采用 717 型强碱性阴离子交换树脂，活性炭分离富集不同形态的铬，然后用偶氮胂Ⅲ光度法测定各形态的铬。该法可用于茶汤及河水中铬的形态分析。

(1) 主要仪器与试剂 721 型分光光度计；UV-120 紫外分光光度计；ZD-2 型酸度计。

Cr(Ⅲ) 标准液 (1 mg/ml)：用 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制；Cr(VI) 标准液 (1 mg/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 (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 8×180 mm 带尖嘴玻璃管装入 0.2 g 50~100 目树脂 (预先用 HCl 和 NaOH 处理，再用水洗涤至中性)。

(2) 样品 制备茶汤的茶叶为市售成都三级花茶，在 80 ℃ 烘箱中烘烤至恒重后，冷却，贮于保干器中备用；河水采自自贡地区釜溪河，水样采集后贮于聚四氟乙烯塑料瓶中，3 天内分析。

(3) 实验方法

① 茶汤的制备。称取数份干燥后的茶叶 15~20 g 分别置于 500 ml 浸取瓶中，各加入

300 ml 沸水，在 95 ℃ 水浴中保温 15 min，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。

② AER 分离。取一定体积的样品溶液，用 HCl 和 NaOH 调节 pH 值为 4~6，转入 AER 柱中，控制流速 1~2 ml/min，使 Cr(VI) 充分吸附，再用 pH=4~6 HCl 溶液洗涤 AER 柱，然后用 6 mol/L HNO₃ 洗脱吸附的 Cr(VI)，定容后备用。

③ ASAⅢ光度法测定。取一定量的含 Cr(VI) 洗脱液于 25 ml 比色管中，分别加入 5% 盐酸羟胺溶液 1.0 ml，0.05% ASAⅢ溶液 2.0 ml，KHC₈H₄O₄-HCl 缓冲溶液 2.5 ml，用水稀至刻度，摇匀，于 100 ℃ 水浴中加热 10 min，冷却后用 1 cm 比色皿，以试剂空白为参比，600 nm 处测定吸光度。

(4) 铬的形态分析

① 悬浮态铬与溶解态铬的分离。取一定体积的茶汤或水样，通过 0.45 μm 微孔滤膜。滤膜及滤膜上的悬浮物取出后放入消化瓶中，加 10 ml 浓 HNO₃ 和 2 ml HClO₄，盖上表面皿放置一定时间，低温加热至澄清，冷却后加 20% NaOH 溶液调至碱性。加 H₂O₂ 氧化 Cr(III) 和 Cr(VI)，反应完全后，煮沸除去过量 H₂O₂，蒸发至近干，再用 6 mol/L HCl 溶解，调节至 pH=4~6，通过 AER 柱，用 6 mol/L HNO₃ 洗脱后定容，按实验方法测定悬浮态铬。

将通过滤膜的滤液浓缩，加浓 HNO₃ 和 HClO₄ 消化，AER 分离富集后测定溶解态铬。

② 无机态铬与有机态铬的分离。另取通过滤膜的滤液，加入 0.2 g 活性炭（50 目，预先用 0.1 mol/L HNO₃ 浸泡，再用水洗涤至中性）于浸取瓶中，充分搅拌，放置 3 h 后过滤，活性炭吸附的为有机态铬，滤液为无机态铬。

将滤液按上述方法消化，AER 分离富集后测定无机态铬。将吸附后的活性炭放入浸取瓶中，加入 50 ml 6 mol/L HNO₃，充分搅拌，使吸附的有机态铬洗脱，放置一定时间后过滤，滤液经消化，AER 分离富集后测定有机态铬。

③ Cr(III) 和 Cr(VI) 的分离。另取经活性炭分离后的滤液，调节 pH 值为 4~6，通过 AER 柱，使 Cr(VI) 吸附，流出液用于测定 Cr(III)，洗脱液用于 Cr(VI) 吸附，流出液和洗脱液均按上述方法处理后再分别测定。

14. 离子交换一分光光度法测定水样中铬的形态^[64]

用离子交换树脂分离水样中不同形态铬，分离出的铬用二苯碳酰二肼（DPC）分光光度法测定。该法可测定 10 μg/L 以上水样中的总铬、颗粒态铬、溶解态铬、六价铬、无机态和有机态的三价铬。

(1) 仪器和主要试剂 PU-8800 分光光度计，TU-1221 分光光度计，pHS-3C 型酸度计，直管式玻璃交换柱（内径 0.7 cm，长 10 cm）。

732 型阳离子交换柱：732 树脂装入交换柱，树脂床高约 6 cm，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 6 cm，处理成 SO₄²⁻ 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 μm，直径 50 mm。

Cr(VI)、Cr(III) 标准溶液：用 K₂Cr₂O₇ 配制 p(Cr) ≈ 0.1 g/L 水溶液，Cr(VI) 直接配制，配制 Cr(III) 时用 H₂O₂ 还原 Cr(VI)，再赶 H₂O₂，用时逐级稀释为 p(Cr) = 1 mg/L 工作溶液。

二苯碳酰二肼溶液：p(DPC) 2 g/L 含（内酮）50% 的水溶液（现配）。HNO₃（高纯），腐殖

酸(经提纯),其他试剂为优级纯及分析纯。

(2) 实验方法

① 离子交换分离。取一定量含铬标准溶液于 100 ml 烧杯中,加入一定量 0.02 mol/L 的 H_2SO_4 和 0.03 mol/L 的 NaOH 溶液至所需 pH 值,立即以 1 ml/min 流速通过 201 阴离子或 732 阳离子交换柱,用 30 ml 所需 pH 值溶液洗涤,柱用 50 ml 各自洗脱液洗脱,分别用烧杯接取,蒸至小体积。加 1 ml 浓 HNO_3 处理两次,加几滴 9 mol/L H_2SO_4 加热冒烟后,用 5 ml 水提取,此为备测溶液。

② DPC 分光光度法测定铬。取一定量或经分离后含铬溶液于 100 ml 烧杯中,加 0.5 ml 1 mol/L H_2SO_4 溶液,加水约 10 ml,加 2 滴 20 g/L KMnO_4 使溶液呈红色,煮沸 1 min,冷却,加 1 ml 1.5 mol/L H_3PO_4 、4 ml 100 g/L 尿素溶液,摇匀后滴加 10 g/L NaNO_2 溶液使红色刚退,移入 25 ml 比色管中,加 1 ml 2 g/L DPC 溶液,用水稀释至刻度,摇匀,放 15 min 后在分光光度计上,用 2 cm 比色皿,以试剂空白参比,波长为 540 nm 测量吸光度。

工作曲线:取含 0 μg 、2 μg 、4 μg ……10 μg 铬的标准溶液于 100 ml 烧杯中,以下操作手续同上。

15. 水中痕量 Cr(Ⅲ)和 Cr(VI)交联壳聚糖吸附与 DPCI 光度法测定^[65]

在 100~200 ml pH=3 的溶液中,用交联壳聚糖(CCTS)吸附 Cr(VI),然后用 2 ml 0.1 mol/L NaOH 定量解吸 Cr(VI),洗脱的 Cr(VI)用 DPCI 光度法测定。该法用于水中痕量 Cr(VI)和 Cr(Ⅲ)的测定。回收率 90%~105%,变异系数 1.2%~4.8%,检出限为 0.15 $\mu\text{g/L}$ 。

(1) 仪器和试剂 日立 180-80 型偏振塞曼原子吸收分光光度计;铬空心阴极灯(上海电光器件厂);DF-801 型 pH/mV 计;日本岛津 UV-120-02 型分光光度计;CHA-S 气浴恒温振荡器(江苏国华仪器厂);自制吸收管:管长 15 cm,内径 8 mm。

Cr(Ⅲ)和 Cr(VI)标准贮备液均为 1 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$,操作液现用现配;二苯碳酰二肼内酮溶液 0.1%,贮于棕色瓶置冰箱中保存,色变深后不能使用;硫酸,硝酸,盐酸为优级纯;其余试剂为分析纯;石英亚沸重蒸水。

(2) 实验方法

① CCTS 的制备。称取 6.0 g 可溶性 CCTS 溶于 320 ml 1% 的醋酸溶液中,制成透明粘液,在剧烈搅拌下缓慢滴加 6 ml 环氧氯丙烷,然后逐渐滴加 50 ml 5% 的氢氧化钠,继续反应 18 h,得白色悬浮固体,抽滤后水洗至中性,用 200 目分析筛筛分后备用。

② Cr(VI)的吸附与测定。在 100~200 ml 试液中, pH=3,加入 10 mg CCTS,在摇床上振荡 10 min,过滤,用水洗涤 CCTS 2 次,加 2 ml 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 洗脱液、0.15 ml 1+1 H_2SO_4 和 2 ml 苯碳酰显色,定容至 10 ml,10 min 后以试剂为参比测定 Cr(VI)。

③ Cr(Ⅲ)的测定 显色前在溶液中加入 1% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2 ml,2 滴 AgNO_3 ,在小火上煮沸 10 min 后,使 Cr(Ⅲ)氧化成 Cr(VI)。其余同 Cr(VI)的测定。

16. 化学发光法测定水体中的价态铬^[66]

用自制的化学发光测试仪,洛粉化学发光法测定 Cr(VI),检测限为 0.08×10^{-9} Cr(VI)。该法与鲁米诺化学发光法结合可测定水体中痕量的三价、六价铬。

(1) 仪器 FG83-1 型化学发光测试仪(福州大学研制,福州无线电六厂生产);函数记录仪(上海自动化仪表二厂);1 ml 卡介苗注射器(其前端套有内径 1 mm 的聚四氟乙烯管)

(2) 试剂及配制

① 洛粉 (lophine; 2, 4, 5-三苯基咪唑): 产品外观为白色不定形粉末, 熔点 $275 \sim 276^{\circ}\text{C}$ (文献报道 $275 \sim 276.5^{\circ}\text{C}$), 其红外光谱图与 SADTLER 红外标准谱图一致。

$4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 洛粉溶液配制: 118.4 mg 洛粉中加入 10 ml 2.0 mol/L 优级纯硝酸溶液, 用乙醇 (A.R.) 稀释定容至 100 ml。

② 0.01 mol/L 鲁米诺贮备液。按有关文献配制。

③ 0.05 mol/L 和 0.025 mol/L H_2O_2 : 用 30% 的 H_2O_2 (A.R.) 分别配成 0.05 mol/L (含 EDTA 0.01 mol/L) 和 0.025 mol/L (EDTA 10^{-3} mol/L) 溶液。

④ 0.79 mol/L H_3BO_3 - 1 mol/L KOH - 0.01 mol/L EDTA 缓冲液: 按有关文献配制。

⑤ 鲁米诺反应液: 吸取 1 ml 0.01 mol/L 鲁米诺 贮备液和 10 ml 上述缓冲液, 用去离子水稀释至 100 ml。

⑥ Cr(VI) 标液: 0.2831 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (A.R.) 定容于 100 ml 去离子水中, 即为 1 mg/ml Cr(VI) 标液。

⑦ Cr(III) 标准液: 0.1000 g 99.99% 金属铬用扩散盐酸溶解, 去离子水稀释定容至 100 ml, 即为 1 mg/ml 标液。

⑧ 3.0 mol/L KOH : 33.7 g 优级纯 KOH 固体, 加 5 ml 0.2 mol/L EDTA, 加去离子水 195 ml。此为 3.0 mol/L KOH (含 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ EDTA) 溶液。

(3) 实验步骤

① Cr(VI) 测定步骤。吸取试液 2 ml 于液池中, 然后依次加入 1 ml 0.05 mol/L H_2O_2 和 1 ml $4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 溶液。将液池放入暗室。打开光门, 开动记录仪, 用卡介苗注射器注入 1 ml 3 mol/L KOH 。待记录发光信号后, 闭合光门。取出液池, 用自来水、蒸馏水各冲洗数遍后, 再用去离子水洗涤 1 次。

② Cr(III) 测定步骤 吸取 2.5 ml 鲁米诺试剂和 2.5 ml 0.025 mol/L H_2O_2 溶液于液池中。将液池放入暗室, 打开光门, 开动记录仪。用卡介苗注射器注入 0.4 ml 试液 (预先加 EDTA 0.02 mol/L , 并用扩散盐酸调 pH 值 $3 \sim 4$)。信号记录完毕后, 用 Cr(VI) 洗涤液池。

(4) 水样中 Cr(III) 和 Cr(VI) 的测定 为了减少铬吸附及价态转化, 水样取到后, 不经酸化, 立即用 0.45μ 微孔膜过滤。如水样澄清可不必过滤。自来水中大量的 ClO^- 会造成干扰, 并且无法用阳离子交换除去, 须将其酸化 pH 值为 4 后加热至 90°C 除去。

取 5 ml 水样于 10 ml 容量瓶中, 加 0.4 mol/L 扩散盐酸调 pH 值 $3 \sim 3.5$, 加 1 ml 0.2 mol/L EDTA, 用去离子水稀释至刻度, 放置 5 min 后进行测定。以后步骤同 Cr(III) 工作曲线, 根据峰高, 从工作曲线上查 Cr(III) 含量。

另取 30 ml 水样, 经 732 型阳离子交换柱 (15cm 厚树脂层), 流速 15 ml/min 左右。弃去最初流出的 15 ml, 收集后面流出的交换液作为试液。以后步骤同 Cr(VI) 工作曲线。根据水样峰高, 从工作曲线上查得 Cr(VI) 含量。

17. 水体中 Cr(VI) 和 Cr(III) 的在线化学发光监测法^[67]

Cr(VI) 在酸性条件下被 H_2O_2 还原为 Cr(III) , 通过 Cr(III) - H_2O_2 -鲁米诺化学发光体系, 可分别测定水体中的 Cr(VI) 和 Cr(III) 。该方法的检出限是 $4 \times 10^{-11} \text{ g/ml}$, 线性范围为 $(1 \times 10^{-10}) \sim (3 \times 10^{-5}) \text{ g/ml}$; 相对标准偏差小于 2% ($n = 11$)。可用于环境水中 Cr(VI) 和 Cr(III) 的实时性监测。

(1) 仪器与试剂 化学发光测铬仪 (西安无线电八厂)。

$1.00 \times 10^{-4} \text{ g/ml}$ 铬(VI)标准溶液, 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 配制: $1.00 \times 10^{-4} \text{ g/ml}$ 铬(III)标准溶

液，用金属铬配制。

2.5×10^{-4} mol/L 鲁米诺溶液：称取 10.6g Na_2CO_3 、0.37g EDTA，用水溶解后加入 2.5×10^{-2} mol/L 鲁米诺贮备液 10 ml，定容至 1000 ml。

8×10^{-2} mol/L H_2O_2 溶液：其中 HCl 浓度为 2.0×10^{-2} mol/L。

1.0×10^{-2} mol/L NaOH 溶液：其中 EDTA 浓度为 2×10^{-3} mol/L，邻菲罗啉浓度为 1×10^{-3} mol/L。

水为二次离子交换水，试剂除鲁米诺外均为分析纯。

(2) 实验步骤 按仪器的流路，将流通管分别插入水样、 H_2O_2 溶液、NaOH 溶液和鲁米诺溶液中，开动蠕动泵，切换三通阀接通阳离子交换柱。水样过柱除去铬(Ⅲ)及其他共存的阳离子后与过量的酸性 H_2O_2 溶液混合，其中的铬(VI)被还原成铬(Ⅲ)，含铬(Ⅲ)和 H_2O_2 的溶液被 NaOH 溶液中和至适当 pH 值后，由进样阀将鲁米诺溶液加入其溪流之中，即产生化学发光，根据发光强度确定水样中铬(VI)的含量；切换三通阀，使水样流过阴离子交换柱除去其中的铬(VI)及其他阴离子，即可测定水样中的铬(Ⅲ)含量。

18. 流动注射化学发光法同时测定废水中的三价铬和六价铬^[68]

用镀铜锌粒还原柱在线还原铬(VI)成铬(Ⅲ)，以鲁米诺- H_2O_2 (KBr)体系流动注射化学发光同时测定废水中的三价铬和六价铬含量。该法线性范围为 $(1.0 \times 10^{-5}) \sim (1.0 \times 10^{-9})$ mol/L，测 Cr(Ⅲ)及 Cr(VI)的相对标准偏差 ($n=6$) 分别为 0.37%~4.0% 及 1.2%~4.4%；测定 Cr(Ⅲ)的检出限为 2.3×10^{-11} mol/L。

(1) 仪器和试剂 IFIS-A 型智能流动注射进样器 (双泵，西安弹簧研究所)；GD-1 型微测定仪 (西北有色地质研究所)；YEW-366 型记录仪 (日本产，四川仪表四厂组装)；鲁米诺 (Merck)，工作液为含 0.5 mol/L KBr 的 2.5×10^{-4} mol/L 溶液；试剂均为分析纯，水为亚沸重蒸馏水。

(2) 还原柱的制备 将过二号筛 (孔内径 0.85 mm) 的锌粒 2~3 g 加到 1 mol/L HCl 中稍搅拌，倾去液体，水洗，再加入 0.1 mol/L CuSO_4 15 ml，搅拌至有大量紫红色固体出现，倾去液体，再用水洗，将此镀铜锌粒装入长 2.5 cm、内径 2 mm 的柱内，两端加玻璃棉，用水冲至无空白信号即可。

(3) 测定步骤 待测定液均用 HCl 调至 pH 值为 3，并加 EDTA 使其稀释后的最终浓度为 1×10^{-3} mol/L，将 2.5×10^{-4} mol/L 鲁米诺和 2×10^{-2} mol/L H_2O_2 以 2:1 的体积比混合 (pH 值为 12) 作发光剂，用仪器流路测定，当试样充满采样环后，阀转向注入位置，载流 (水) 进入采样环带出试样，在分流点，试样和载流的混合液平分为两路，一路直接与试剂反应 [发光值与 Cr(Ⅲ)的浓度相对应]，另一路经过还原柱使 Cr 全成为 Cr(Ⅲ)再与试剂反应 (发光值与 Cr 的总浓度对应)，由此可绘出两条标准曲线，并能对铬作同时测定。

19. 流动注射—化学发光法同时测定痕量 Cr(VI)、Cr(Ⅲ)^[69]

基于懈皮素- H_2O_2 -Cr(VI)-KOH 化学发光体系，采用反相流动注射技术直接测定 Cr(VI)；而 Cr(Ⅲ)则经 PbO_2 柱在线氧化成 Cr(VI)后测定。该方法的检测限为 1.0×10^{-9} mol/L Cr(VI)，线性范围为 $(1.0 \times 10^{-8}) \sim (1.0 \times 10^{-6})$ g/ml Cr(VI)。

(1) 主要仪器与试剂 FG83-1 型化学发光测试仪 (福州大学化学系研制)；[YEW] TYPE3066 笔式记录仪 (四川仪表总厂)；FIA-T₂ 通用流动注射仪 (东北电力学院)。

1.0×10^{-4} mol/L 懈皮素无水乙醇溶液 (生化试剂，上海试剂三厂) (含

1.0×10^{-3} mol/L EDTA); 1.0×10^{-3} g/ml 铬(VI)标液, 用 $K_2Cr_2O_7$ 配制; 1.0×10^{-3} g/ml 铬(III)标液; 将 0.7070 g $K_2Cr_2O_7$ 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, 继续加热逐出乙醇后移入 250 ml 容量瓶定容; PbO_2 氧化柱: 将定量滤纸用水浸泡并捣碎成纸浆, 加入 PbO_2 粉末充分搅拌, 将混有 PbO_2 的纸浆装入内径 6 mm 玻璃管, 做成长 80 mm 柱床, 两端用玻璃毛填充; 硝酸: H_2O_2 ; KOH 等。

(2) 实验方法 实验装置连接好后, 以水为载流, H_2O_2 , KOH 和懈皮素(Q)分析液由泵加入, Cr(VI), Cr(III)或试样溶液由泵输入后由三通阀控制, KOH 溶液由进样阀注入, 启动蠕动泵, 将三通阀置于 Cr(VI)进样阀, 注入 KOH 溶液, 记录化学发光强度, 以相对峰高定量: Cr(III)氧化后测定。

20. 极谱法测定土壤中总铬和有效铬(VI)^[70]

在稀硫酸介质中并加热的条件下, 铬(VI)氧化硫脲的产物在单扫示波极谱仪上产生一灵敏的吸附波, 可间接测定痕量铬, 检出限为 $0.1 \mu\text{g/L}$, 铬(VI)浓度在 $0.2 \sim 200 \mu\text{g/L}$ 范围内与峰电流呈线性关系。该法用于土壤中总铬和有效铬(VI)的测定, 结果满意。

(1) 主要仪器和试剂 JP-2 型示波极谱仪, 三电极系统; 901-PA 伏安仪; PHS-2 型酸度计。

标准铬(VI)溶液: 准确称取基准重铬酸钾 0.2929 g, 溶于少量水中, 移入 100 ml 容量瓶中, 用水定容, 摇匀。此贮备液含 Cr(VI) 1 g/L, 工作溶液用贮备液逐级稀释至所需要的浓度。

0.1% 硫脲溶液; 0.1 mol/L EDTA 溶液。

5 种提取剂溶液: 2.5% HAc, 1 mol/L NH_4Ac , 0.1 mol/L KH_2PO_4 , 0.5 mol/L $NaHCO_3$, 0.5 mol/L NH_4F 。

实验用水均为二次蒸馏水。

(2) 实验方法 取适量铬(VI)于 25 ml 容量瓶中, 加入 2.5 ml, 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液, 1 ml, 0.2 mol/L EDTA 溶液, 用水冲稀至 12 ml 左右, 加入 0.6 ml 0.1% 硫脲溶液, 在沸水浴上加热 10 min, 冷却, 加入 1 ml 1 mol/L NaAc 溶液, 用水定容, 摇匀。以 -0.14 V 为起始电位进行二次导数示波极谱测定。在 -0.33 V 处读取峰高。

(3) 样品分析

① 总铬的测定

称取 0.5~1.0 g 土样于石墨坩埚中, 加入 5 g Na_2O_2 , 在 650°C 高温炉中熔融 10 min, 取出冷却, 用水浸提, 煮沸除去 Na_2O_2 (若溶液呈绿色, 加入乙醇还原高价锰)。移入 100 ml 容量瓶中, 用水定容, 摇匀。放置澄清。分取清液, 用 0.5 mol/L H_2SO_4 中和至微酸性并过量 2.5 ml, 以下手续同实验方法。

② 有效铬(VI)的测定

称取经过 0.8 mm 筛孔尼龙筛的风干土样 5 g 于 250 ml 锥形瓶中, 加入 50 ml 提取剂(土液比 1:10), 振荡提取 1 h, 离心分离。分取清液 5 ml 于 25 ml 容量瓶中, 用 0.5 mol/L H_2SO_4 中和至微酸性并过量 2.5 ml, 以下手续同实验方法。

21. 吸附溶出伏安法测定痕量铬的形态^[71]

利用 Cr^{3+} PAR 配合物在汞电极表面的吸附溶出特性, 以吸附溶出伏安法测定痕量 Cr^{3+} 。并用该法对武汉市沙湖水中铬的主要形态进行了分离和测定。

(1) 仪器和试剂

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；PHS-25C 型酸度计；833 笔录式极谱仪。

② 试剂。PAR[4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚]溶液 配制浓度为 4.5 mol/L 乙醇溶液；使用时，按需要稀释；

HAc-NaAc 缓冲溶液 HAc-NaAc 的总浓度为 2 mol/L，pH 值 5.1；

Cr³⁺ 标准溶液。以 Cr₂(SO₄)₃·6H₂O 配制 Cr³⁺ 浓度为 1 mg/ml 的贮备液；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 2 次蒸馏水再经亚沸蒸馏。

(2) 试验方法 取一定量 Cr³⁺ 标准溶液（或试样溶液）于 50 ml 容量瓶中，顺序加入一定量上述缓冲溶液、2 ml PAR 乙醇溶液，以水稀至 40 ml 左右；在沸水浴中加热 30 min 以上，冷却，以水稀至刻度，摇匀；倒入 50 ml 烧杯中，在 MP-1 溶出分析仪上，于 -0.45 V 搅拌富集 2 min，停止搅拌，静置 30s；以 100 mV/s 的扫描速度，在 -0.45 ~ -0.95 V 间进行阴极线性扫描。其一阶导数峰峰电位为 -0.69 V，二阶导数峰峰电位为 -0.73 V。

(3) 水样中铬的形态分析 水样按下述流程（图 4-5）分离测定。

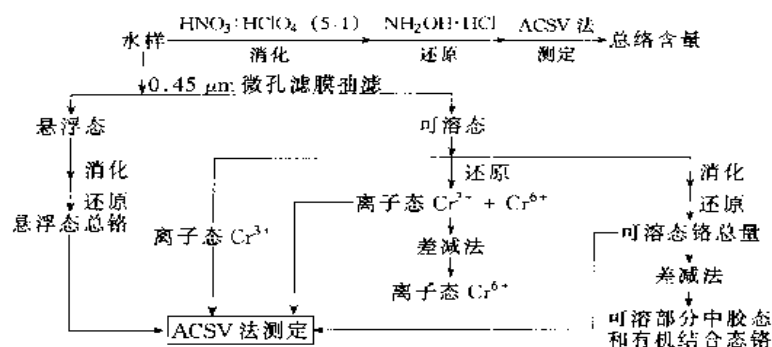


图 4-5 水样流程

22. UV 检测液相色谱法同时测定三价铬和六价铬^[72]

采用无紫外吸收的 Na₂SO₄ 为流动相，EDTA 作整合剂，与 Cr(Ⅲ) 生成稳定的 Cr(EDTA)，用阴离子交换法将 Cr(EDTA) 和 CrO₄²⁻ 分离，然后用 UV 检测器直接检测。取 200 μl 样，Cr(Ⅲ) 和 Cr(Ⅵ) 的检测限分别为 0.06 μg/ml 和 0.03 μg/ml。该法可以直接对废水及土壤中的铬作价态分析。

(1) 仪器和试剂 Varian5060 型液相色谱仪，UV-100 检测器，Dionex Ionpac CS5 色谱柱，上海大华仪器厂双笔记录仪。

Cr(Ⅲ) 和 Cr(Ⅵ) 的标准溶液分别由 Cr(NO₃)₃·H₂O 和 K₂Cr₂O₇ 溶于二次去离子水配制而成。全部试剂均为分析纯。

(2) 色谱条件 流动相 10 mmol/L Na₂SO₄，流速 1.0 ml/min，进样体积 10 μl，量程 0.05 A.U. 满刻度，记录仪量程 10 mV，检测波长 242 nm。

23. 铬(Ⅲ)和铬(Ⅵ)的离子色谱分析^[73]

Cr(Ⅲ) 经柱前衍生，与以 CrO₄²⁻ 状态存在的 Cr(Ⅵ) 在阴离子交换柱上分离，然后用分光光度法分别检测。Cr(Ⅲ) 和 Cr(Ⅵ) 的最低检出限分别是 30 μg/L 和 1 μg/L，相对标准偏差小于 2%，线性关系良好，该法可作为监测水样中 Cr(Ⅲ) 和 Cr(Ⅵ) 的一种分析方法。

(1) 仪器及色谱条件 美国 Dionex 公司 4500 型离子色谱仪，Dionex HPIC CS5 分离柱

和保护柱, Dionex 紫外—可见检测器, 日本岛津 CRIB 型积分仪。进样量 100 μl , 淋洗液流速 1.0 ml/min, 检测波长为 375 nm 和 555 nm。

(2) 试剂 铬标准贮备液: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于水, 用稀硝酸调节其 pH 值为 3, 定容; K_2CrO_4 溶于水并定容, 分别配成铬(Ⅲ)和铬(Ⅵ)离子浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的标准贮备液。

淋洗液: 0.500 g 2, 6-吡啶二羧酸 (PDCA), 2.864 g 磷酸氢二钠和 0.750 g 碘化钾溶于 1 L 水中。

所用试剂均为分析纯, 水为去离子水。

(3) 实验方法 柱前衍生: 取 $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{Ⅲ})$ 和 $\text{Cr}(\text{Ⅵ})$ 标准贮备液各 4.00 ml 和 1.00 ml, 加入 10 ml $18.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PDCA, 加热煮沸 1 min, 冷却后定容 100 ml, 此混合标准溶液中, $\text{Cr}(\text{Ⅵ})$ 和 $\text{Cr}(\text{Ⅲ})$ 的浓度分别为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 和 $40 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。其他浓度的标准溶液由此混合液用淋洗液稀释而成。

测定: 检测器波长置于 375 nm, 待系统平衡 (得到稳定基线) 后, 按所选定的色谱条件进样, 得 $\text{Cr}(\text{Ⅲ})$ 和 $\text{Cr}(\text{Ⅵ})$ 的色谱图, 将检测器波长置于 555 nm, 用同一待测溶液再次进样, 得 $\text{Cr}(\text{Ⅲ})$ 的色谱图, 根据图中 $\text{Cr}(\text{Ⅵ})$ 和 $\text{Cr}(\text{Ⅲ})$ 的峰高值, 分别绘制工作曲线。

(4) 样品分析 用稀盐酸或氢氧化钾溶液调节水样 pH 值为 6.7 ± 0.2 , 以下按实验方法进行测定。

24. 通用 X-射线荧光光谱仪分析铬的形态^[74]

用通用 X-射线荧光光谱仪和一套自行设计的谱分析程序将谱强度数据经过处理后, 利用谱形和谱峰参数与形态之间的定性、定量关系, 对一些含铬物质的 K_β 发射谱进行形态分析。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 3080B1 型 X-射线荧光光谱仪, 测量谱线为 $\text{Cr} K_\beta$, 测量条件见表 4-4。

表 4-4 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: 50 KV-50 mA	扫描范围: 93~95.1
步长: 0.01	计数时间: 10 s	温度: $(36.5 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$ (机内) $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$ (室内)

(2) 试剂及试样制备 所用试剂金属 Cr、 CrO_2 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 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 18-8 S·S 464, 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。

制备: 粉末试剂称取 6~8 g, 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 35 mm, 厚约 3 mm 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。

(3) 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 PBEKFIT 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。

25. 苯基荧光酮析相光度-计算法同时测定铬(VI)和铬(III)^[75]

根据Cr(VI)和Cr(III)在苯基荧光酮(PF)-Triton X-100体系中的析相和显色反应, 利用析相选择性分离富集的特点, 以矩阵处理络合物重叠光谱的干扰, 同时测定Cr(VI)和Cr(III)。该法线性范围为0~5 μg/mol, 可用于合成水样、自来水和天然水中Cr(III)和Cr(VI)的测定, 结果满意。

(1) 试剂与仪器 铬(VI)、铬(III)标准溶液: 贮备液 50 μg/ml; 工作液 1.0 μg/ml; 0.05% PF 乙醇溶液; 20% Triton X-100 溶液; pH 值 5.0 HAc-NaAc 缓冲溶液; 混合掩蔽剂; 2.0 g 氟化钾, 2.0 g 草酸, 2.0 g 柠檬酸配成 200 ml 水溶液。

日本岛津 UV-260 分光光度计, 国产 721 型分光光度计, LB801-1 型超级恒温器; APPLE-Ⅱ型微机。

(2) 实验方法 取一定量的Cr(VI)和Cr(III)于 50 ml 析相管中, 依次加入 10 ml pH 值为 5 的 HAc-NaAc 缓冲浓度, 1.0 ml 混合溶液, 5.0 ml 20% Triton X-100 溶液和 1.5 ml 0.05% PE 溶液, 稀释至刻度, 摇匀, 于 90~95 ℃ 析相 1 h, 吸弃上层清液于 5.0 ml 刻度以下, 析出相加水稀释至 5.0 ml, 摇匀后以相应的试剂空白作参比, 用 1.0 cm 比色皿, 分别在 547 nm、552 nm、557 nm、562 nm、567 nm、572 nm、577 nm 处测量络合物的吸光度, 并在 APPLE-Ⅱ型微机上计算Cr(VI)和Cr(III)的含量。

(3) 计算原理 在测定多组分时, Beer 定律可变成如下形式:

$$c_{n \times m} = A_{n \times p} \times P_{p \times m} \quad (1)$$

$$P_{p \times m} = (A^t \cdot A)^{-1} \cdot A^t \cdot c \quad (2)$$

式中, c 为浓度矩阵; A 为吸光度矩阵, P 为常数矩阵, 在测量多组分体系浓度时, 可根据上述原理配制不同浓度的标准混合溶液, 在选定的 P 个波长下测定 A , 由式 (2) 求出 P 矩阵, 再根据试样 A 值, 由式 (1) 求出样品中各组分浓度。

26. 纳米二氧化钛分离富集和 ICP-AES 测定水样Cr(VI)/Cr(III)^[76]

利用纳米二氧化钛材料对Cr(VI)/Cr(III)的吸附性能。在 pH=6.5 时, 分离富集Cr(VI)和Cr(III), 然后分别用 ICP-AES 测定其含量。该法对 10 ml 试样测定Cr(VI)和Cr(III)的检测限分别为 61 ng/ml 和 45 ng/ml, 其浓度在 0.1~10 μg 范围内线性关系良好, 测定Cr(VI)和Cr(III)的相对标准偏差分别为 3.6% 和 4.2%。

(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 290 nm, 中心波长 280 nm, 2 kW 高频等离子体发生器 (北京广播器材厂), 板压 3.8 kV, 阳极电流 0.72 A, 栅极电流 80 mA, 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 16 L/min, 载气压力 1.2 kg/cm², 溶液提升量 0.6 ml/min, 狭缝宽度 20 mm, 观察高度为负载线圈上方 10 mm, 天津紫外 I 型干板, 曝光时间 60 s, Zeiss G II 型测微光度计, S 标尺, 分析线 283.5 nm, METTLER TOLEDO 320-SpH 计, 800 型离心沉淀器 (上海手术器械厂)。

(2) 试剂和标准溶液 Cr(III)贮备液 (1 g/L) 由 CrCl₃·6H₂O 配制; Cr(VI)贮备液 (1 g/L) 由 K₂Cr₂O₇ 配制; 标准溶液系列由 1 g/L 的贮备液逐级稀释而成, 各种干扰离子的标准贮备液按常规方法配成 10 g/L 或 1 g/L 的溶液; 盐酸、氨水均为分析纯, 二次去离子水

用于全部实验, 纳米 TiO_2 材料由武汉大学化学系无机化学教研室提供 (粒径 $10 \sim 100 \text{ nm}$), 湖水采自武汉东湖 (用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤), 矿泉水为市售品。

(3) 实验方法 在 10 ml 具塞比色管中加入一定量的 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 混合溶液, 用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 HCl 调节 pH 值至 6.5 , 称取 100 mg 的纳米 TiO_2 固体加入其中, 振荡 10 min , 静置 30 min 后离心, 移取上层清液用 ICP-AES 测定 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的含量; 沉积物用少量二次水洗涤两次, 加入 $10 \text{ ml } 2 \text{ mol/L}$ 的 HCl , 振荡 15 min , 静置 30 min 后离心, 取上层清液用 ICP-AES 测定 $\text{Cr}(\text{III})$ 的含量。

27. 多元校正-紫外-可见分光光度法同时测定铬(VI)和铬(III)^[77]

在 pH 值为 $3.0 \sim 4.0$ 、 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 的条件下, $\text{Cr}(\text{III})$ 与 EDTA 形成紫色络合物, 其最大吸收波长为 537.5 nm 。而在此条件下, $\text{Cr}(\text{VI})$ 几乎不与 EDTA 反应, 利用 $\text{Cr}(\text{III})$ 络合物和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子本身吸收光谱间的差异, 借助于最小二乘 (K -矩阵) 法解析两种吸收光谱的重叠问题, 在不同波长处测量吸光度值, 即能算出铬(VI)和铬(III)的含量。该法用于同时测定合成试样电镀废液及铬酸洗液废液中铬(III)和铬(VI)的含量, 结果满意。

(1) 试剂和仪器

① 主要试剂。 0.025 mol/L 的 H_2SO_4 溶液; 0.05 mol/L 的 EDTA 溶液: 称取分析纯的 EDTA 二钠盐 18.612 g 溶于适量水中, 稀释至 1000 ml ; 1 mg/ml 的铬(VI)贮备溶液: 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 按常规方法配制; 1 mg/ml 的铬(III)贮备溶液: 准确称取纯金属铬 (99.999%) 0.1000 g , 加入 $10 \text{ ml } 1+1$ 的 H_2SO_4 加热溶解, 用水稀释至 100 ml 。使用时稀释为所需标准溶液。

② 主要仪器。日立 UV-300 型紫外-可见光光度计; Apple II 微型计算机。

(2) 实验操作 在 25 ml 容量瓶中加入适量的铬(VI)及铬(III)标准溶液, 再加入 0.025 mol/L 的 H_2SO_4 0.5 ml , 调节 pH 值至 3.5 , 加入 0.05 mol/L 的 EDTA 溶液 2.5 ml , 以适量水稀释, 在 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 的水浴中加热 10 min , 冷水中冷却后定容。以相应试剂空白作参比, 用 1 cm 石英比色皿在 UV-300 分光光度计上, 在波长 $300 \sim 600 \text{ nm}$ 范围内选择不同波长, 测量吸光度。

(3) 计算方法 为克服两待测组吸收光谱的相互干扰, 采用 K -矩阵法并以混合标准溶液和引入非零截距作为校正, 此时 Beer's 定律可表达为:

$$\begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1p} \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ A_{m1} & A_{m2} & \cdots & A_{mp} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} & \cdots & K_{1n} & K_{10} \\ K_{21} & K_{22} & \cdots & K_{2n} & K_{20} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ K_{m1} & K_{m2} & \cdots & K_{mn} & K_{m0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1p} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{np} \\ 1 & 1 & \cdots & 1 \end{bmatrix}$$

式中, m 为测定波长数, n 为组分数, p 为混合标准数, A 为吸光度, c 为组分浓度, 或写成:

$$\bar{A} = K\bar{C} \quad (1)$$

式中, $\bar{A}$ 、 $\bar{C}$ 为扩展矩阵

$$\text{即} \quad \bar{C} = K^{-1} \cdot \bar{A} \quad (2)$$

$$\text{其中} \quad K = \overline{A \cdot C^T} (\overline{C \cdot C^T})^{-1} \quad (3)$$

从式 (3) 算出 K 矩阵后, 代入式 (2), 即可求得组分浓度, 计算中选择 335 nm ,

347.5 nm, 360 nm, 500 nm, 537.5 nm, 600 nm 6 个波长作为测定波长。

28. 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)^[78]

在磷酸介质中,测定Cr(VI)—罗丹明 B 与 I_3^- 的离子缔合物的共振散射光谱,根据散射光强度与溶液中Cr(VI)浓度的关系从而测定Cr(VI)的浓度。该方法的检出限为2.2 $\mu\text{g/L}$,线性范围为10.0~500 $\mu\text{g/L}$ 。结合离子交换分离,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(日本日立公司)。

铬标准溶液:以基准 $K_2Cr_2O_7$ 试剂用水配制成浓度为0.100 g/L的贮备液,使用时用水逐级稀释。罗丹明 B 溶液:0.005% (A.B, BDH 公司)。磷酸溶液:10 mol/L (用优级纯磷酸配制)。KI 溶液:0.1 mol/L (使用前配制并贮存于棕色瓶中)。试验所用水均为亚沸蒸馏的二次水。

(2) 实验方法 移取一定量的Cr(VI)标准液于50 ml 容量瓶中,依次加入1.0 ml RhB 溶液、2.5 ml KI 溶液、5.5 ml H_3PO_4 溶液,加水稀释至刻度。在室内自然光下放置20 min,于 $\lambda_{ex} = \lambda_{em} = 420 \text{ nm}$ 测定散射光强度,同时作试剂空白以 $\Delta I (\Delta I = I - I_0)$ 对Cr(VI)的浓度进行定量分析。

(3) 环境水样中铬的形态分析 取一定体积经过滤的水样,以流水方式强酸型阳离子交换树脂(2.4 ml/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2 ml 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)。

四、硒的化学形态分析

(一) 硒的化学形态及其毒性

1. 硒的赋存形态与其迁移和生物利用度

环境中硒的赋存形态决定了硒的迁移和生物利用度。负二价硒的无机化合物主要以金属硒化物形态存在,其中部分盐,如 $CuSe (K_{sp} = 10^{-49})$ 由于难溶性而几乎不能被植物吸收或迁移。高价硒以亚硒酸、硒酸盐和酸根离子形式存在,其中部分盐,如铁盐 $Fe_2(SeO_3)_3 : K_{sp} = 10^{-31}$; $Fe_2(OH)_4SeO_3 : K_{sp} = 10^{-63}$,由于溶解度极低而生物利用度和迁移度均极低。四价硒与倍半氧化物有强烈的亲合作用,因此容易被黏土矿物吸附。六价硒酸盐一般不形成难溶盐,和黏土矿物的作用亦不强烈,因此生物利用度和迁移度均较高。由于在适硒的食物链中,通过饮水摄入硒仅占总摄入量的1%左右,所以并不重要。但对临界硒摄入量状态下低硒带中的健康岛,饮水中的硒含量和形态则可能是重要的,例如在对比甘肃天水地区KBI病区和病区中的健康岛居民硒营养状态时,健康岛居民从饮水中摄入的硒量是病区的五倍,通过饮水摄入的硒占日摄入量的20%左右,并且主要是生物利用性比较明确的无机硒形态。在水溶性总硒中,不同形态硒的生物利用度也不同,有机硒的生物利用度最低,六价硒酸根离子最高,无机硒的生物利用度比例大致为 $Se^0 : Se^4 : Se^6 = 1 : 400 : 3000$ 。

2. 硒的形态及其毒性

硒是人和动物必需的微量元素之一,高硒或低硒都会导致人和动物疾病。不同形态硒的毒性可依次排列为:天然有机硒>六价硒酸盐>四价硒酸盐>负二价硒化物>合成有机硒化合物,元素硒相对无毒。谷物和植物中有机硒的毒性最大。据报道^[79],给绵羊喂含硒45.5 mg/kg的普鲁士黄芷,每天按0.33 mg 硒/kg 体重,5~6 天内死亡,但喂相同剂量亚硒酸钠,90 天仍很正常。在无机硒化合物中,毒性最大的是高溶性的亚硒酸盐和硒酸盐。硒化物的毒性小于亚硒酸钠和硒酸钠。一硫化硒对猪的口服 LD_{50} 为138 mg/kg,其毒性大约

是亚硒酸钠的 1/20。毒性最小的硒化物是非溶性元素硒，LD₅₀为 6.7 mg/kg。

硒的主要赋存形态有以下几种^[80]：

(1) 硒化物 有一种硒化物如具有强毒性的硒化氢，溶于水后可形成较强的酸（稍强于 H₂S 溶解形成的酸），Se²⁻ 离子易于被氧化成元素硒。

(2) 元素硒 还原环境下的元素硒是稳定的，而且难溶于水，一般不易被氧化和还原。因此，它对于有机体毫无毒性。

(3) 亚硒酸盐 四价硒的氧化物形式是 SeO₂，与水化合后形成弱的亚硒酸（H₂SeO₃）。一旦处于溶液中，无机的亚硒酸盐就具有很强的毒性，但其溶解度很小。在酸性环境中，有还原剂或某些细菌存在时，四价硒很容易被迅速还原成元素硒。

(4) 硒酸盐 硒酸盐是所有硒形态中迁移能力最强的，因为大多数硒酸盐有很高的溶解度，不形成稳定的半倍氧的复合物。由于容易从土壤中淋滤出来，故硒酸盐也易于被植物所吸收，六价硒化合物具有很强的毒性。

(5) 有机硒 硒可以形成有机化合物，包括硒氨基酸及其衍生的蛋白质及甲基硒化合物或二甲基硒、甲基亚硒酸酯（methyl selenonic esters）、甲基硒砜（methyl selenones）和甲硒离子（methyloselenonium ions）。植物可以合成不同种的有机硒化合物，一些植物非常容易吸收硒元素。微生物或植物作用过程能产生还原态的有机硒形态，它们均为挥发性硒化物。

（二）硒的化学形态分析方法

1. 气相色谱-石墨炉原子吸收光谱联机分析有机硒的形态^[81]

用自制气相色谱-石墨炉原子吸收光谱（GC-GFAAS）联机系统来分析有机硒的形态。该方法测定二甲基硒和二乙基硒的检出限分别为 0.14 ng 和 0.28 ng，相对标准偏差分别为 1.9% 和 4.7%。标准曲线在 0~20 ng 范围内线性良好。

(1) 仪器与试剂 Varian AA-875 型原吸收光谱仪，配 GTA-95 型石墨炉；国产硒空心阴极灯；日本日立 S6 型自动平衡记录仪；102G 型气相色谱仪。

二甲基硒（DMSe）、二乙基硒（DESe）（日本东京化学工业株式会社生产），色谱纯。

乙醚、甲醇、环己烷、正己烷均为分析纯。

DMSe、DESe 用甲醇、乙醚、环己烷及正己烷等配成 1 mg/ml 的贮备液，保存于冰箱中。使用时临时稀释到合适浓度。

AAS 实验参数

硒特征波长：196.0 nm；光谱通带 0.5 nm；灯电流 3.5 mA；氘灯扣背景；石墨炉控温程序：200 ℃，2 s，2000 ℃，200 s。

GC 实验参数

10% OV-17/60~80 目 Chromosorb WHP1m×φ3 的聚四氟乙烯色谱柱；汽化室温度：180 ℃；柱温：60 ℃；载气（氩气）流量：25 ml/min；进样量：10 μl。

(2) 实际样品的测定 样品（固态或液态）置于样品瓶中，通入氢气，把逸出的气体引至填充有 10% OV-17 的 60~80 目 Chromosorb WHP 的聚四氟乙烯收集柱中（长 20 cm，内径 4 mm），于液氮温度下收集。在收集柱前加一水分冷阱，以降低样品收集柱中的水分含量。并收率了样品组分的收集柱接入色谱系统中，迅速用热水浴（近 100 ℃）解吸，用氩气把被测组分引入 GC-GFAAS 系统中进行分离和测定。

2. 二步萃取-缝式石墨管原子捕集原子吸收法测定水样中的硒（IV）和硒（VI）^[82]

在 DDTc-MIBK 体系中, 选择性萃取和反萃取水样中的硒 (IV) 和硒 (VI), 再用缝式石墨管原子捕集技术结合火焰原子吸收后, 分别测定其含量。该方法在 1.0~80 ng/ml 范围内线性关系良好, 相对标准偏差 4.0%, 检测限为 0.15 ng/ml, 可用于水体中 ng/ml 水平的硒 (IV) 和硒 (VI) 的检测。

(1) 仪器与试剂 HITACHI180-50 型原子吸收分光光度计, 硒空心阴极灯, 灯电流 12.5 mA, 波长 196.0 nm, 光谱通带 1.3 nm, 空气-乙炔火焰, 自制缝式石墨原子捕集管 (长 140 mm, 内径 8 mm, 缝长 48 mm, 缝宽 1.2 mm), 石墨管的安装和操作与石英管原子捕集 FAAS 法类似, 测定采用 5 s 积分法。

硒 (IV) 贮备液: 1 mg/ml, BDH Chemicals Ltd Pools England; 硒 (VI) 贮备液: 1 mg/ml, 准确称取 0.2393 g 光谱纯 K_2SeO_4 , 溶于适量水中并定量至 100 ml。标准溶液每次用时稀释。1.5% (W/V) DDTc 溶液, 用 25 ml MIBK 萃取纯化两次; 5% (W/V) EDTA; NaAc-HAc 缓冲液 (pH 值 4.5); MIBK 等。

实验中所用酸均为优级纯, 水为二次去离子水。

(2) 实验方法

① 硒 (IV) 的测定。取 500 ml 水样于 1 L 分液漏斗中, 用 HCl 和 NaOH 溶液调至 pH 值 4~5, 依次加入 20 ml NaAc-HAc 缓冲液, 10 ml 5% EDTA, 10 ml 1.5% DDTc 及 20 ml MIBK, 振摇 4~5 min, 静置 25~30 min, 分出水相, 有机相中加入 2 ml 10% $HClO_4$ 和 0.5 ml 30% H_2O_2 , 振摇 5~6 min, 静置 15~20 min。收集水相, 有机相再用同法反萃取一次, 合并两次反萃所得水相, 用缝式石墨管原子捕集 FAAS 法测定。

② 硒 (VI) 的测定。取相同水样 500 ml 于烧杯中, 加入浓盐酸使其在水样中的含量 4 mol/L。在沸水浴上加热 20 min, 冷却, 用 NaOH 中和。然后按上述步骤萃取和测定, 得到硒 (IV) 和硒 (VI) 的总量, 差减即得硒 (VI) 的含量。

3. 毛细管气相色谱-原子吸收联用测定痕量硒化学形态^[83]

采用毛细管气相色谱-原子吸收联用 (GC-AAS) 装置分析痕量的 $(CH_3)_2Se$ 、 $(CH_3)_2Se_2$ 。该方法的最小检测量分别为 0.3 ng 和 0.04 ng 回收率分别为 97%~105% 和 93%~110% 线性范围为 0~20 ng 和 0~6 ng, 相关系数为 $r=0.998$ 和 $r=0.991$, 用于大蒜油的实际样品分析。结果满意。

(1) 仪器和试剂 CGC/AAS 由 SP-2305 全型气相色谱仪 (北京分析仪器厂); 岛津 610S 型原子吸收分光光度计; 岛津 C-RIB 型微处理机、自行设计的连接部件和石英炉 (I 型) 组成。

二甲基硒和二甲基二硒, 分析纯 (日本 TCI 公司); 大蒜油 (山东苍山县大蒜制品厂); 正戊烷, 化学纯。

(2) 实验条件 SE-54 毛细管色谱柱, 长 25 m, 内径 0.21 mm; 载气 H_2 , 2 ml/min, 分流比 1/5, 尾吹气流量 18~21 ml/min; 柱温: 起始温度 40 $^{\circ}C$, 1 min 后以 15 $^{\circ}C$ /min 程序升温至所需温度, 气化室温度 200 $^{\circ}C$ 。

用自行设计的连接部件将色谱柱与石英炉 (I 型) 相连接, 后者外绕以电炉丝, 其加热电压为 16 V, 往炉内通以空气, 其流量 5.5 ml/min, 原子吸收分光光度计, Se 空心阴极灯, 波长 196.1 nm, 灯电流 14 mA, D_2 灯扣背景。

(3) 样品分析

① 标准曲线在上述实验条件下, 用合成标准系统, 进样体积为 0.5 μ l, 平行进样 5 次,

制得 $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ 与 $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$ 的标准曲线。其线性范围分别为 $0\sim 20\text{ ng}$ 和 $0\sim 6\text{ ng}$ ；相关系数 $r=0.998$ 和 $r=0.991$ ；回归方程： $y=26.2x\pm 33.2-27.8$ 和 $y=152.2x\pm 110.6-5.5$ 。

② 合成样品分析以大蒜油为基体（不含烷基硒），加入 $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$ 标准溶液配制了系列合成样品，按上述操作条件，分别进行了 5 次平行测定。实验结果见表 4-5。

表 4-5 合成样品的分析结果

$(\text{CH}_3)_2\text{Se}$			$(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$		
加入量	测得量	回收率	加入量	测得量	回收率
/ng	/ng	/%	/ng	/ng	/%
20.0	19.4	97.0	6.0	5.6	93.0
10.0	10.5	105	3.0	3.3	110
			0.6	0.6	100

对 $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ 及 $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$ 的最小检测量分别为 0.3 ng 和 0.04 ng ，相对标准偏差为 $1.1\%\sim 10.1\%$ 。

4. 交联壳聚糖吸附-氢化物发生原子吸收法测定硒的形态^[84]

在 $\text{pH}=4$ 时，用交联壳聚糖吸附 $\text{Se}(\text{VI})$ ，然后用 1 mol/L HCl 溶液定量解吸，氢化物发生原子吸收法测定。该方法的检出限 (3δ) 为 20 ng/L ，回收率为 $93\%\sim 106\%$ ，变异系数为 $2.0\%\sim 5.0\%$ ，在 $0\sim 60\text{ }\mu\text{g/L}$ 范围内呈线性关系。

(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；硒空心阴极灯；磁力搅拌器；DF-801 型 pH/MV 计；砷测定装置；制备了 1 mg/ml 的 $\text{Se}(\text{IV})$ 贮备液以及 1 mg/ml 的 $\text{Se}(\text{VI})$ 标准贮备液。盐酸，硝酸，高氯酸为优级纯；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 $\text{Se}(\text{IV})$ 条件 经实验得到最佳工作条件：分析线波长 196.1 nm ，狭缝 2.6 nm ，灯电流 10 mA ，空气流量 1.5 kg/cm^2 ，乙炔流量 0.1 kg/cm^2 ，塞曼扣背景测量峰面积，发生氢化物条件；盐酸浓度 2 mol/L ； $1\%\text{ KBH}_4$ ， 2 ml ；净化时间 10 s ，反应时间 5 s ，清扫时间 30 s ，载气 (Ar) 流量 0.8 L/min 。

(3) 实验方法

① 壳聚糖 (CCTS) 的制备。称取 6.0 g 可溶性 CTS 溶于 320 ml 1% 的醋酸溶液中，制成透明粘液，在剧烈搅拌下缓慢滴加 6 ml 环氧氯丙烷，然后逐渐滴加 50 ml 5% 的氢氧化钠，继续反应 18 hr ，得白色悬浮固体，抽滤后，水洗至中性，再用少量丙酮洗，抽滤，烘干，研磨，用 200 目分样筛筛分后备用。

② $\text{Se}(\text{VI})$ 的吸附、解吸和测定。待测溶液调整到 $\text{pH}=4$ ，加入 10 mg CCTS，在磁搅拌器上搅拌 20 min ，过滤，用 $\text{pH}=4$ 的溶液洗涤 CCTS 两次，弃去滤液，用 4 ml 1 mol/L 盐酸洗脱，洗脱液用浓盐酸调整到 4 mol/L ，在 $(170\pm 5)^\circ\text{C}$ 回流 20 min ，使 $\text{Se}(\text{VI})$ 还原成 $\text{Se}(\text{IV})$ 冷却后，用水定容到 10 ml 测定。

5. 荧光光度法分析环境样品中硒的形态^[85]

基于 2,3-二氨基萘 (DAN) 试剂对四价硒的选择性测定，同时以 4 mol/L 盐酸作为还原剂将溶液样品中的六价硒定量还原到四价，用硝酸-高氯酸体系将以负二价形式存在的有机硒氧化到四价后用荧光光度计分别测定，再用差减法获得样品中不同形态硒的含量。

(1) 测定方法 待测溶液调整到 pH 值 1.5 左右, 再加入 5 ml 0.1% DAN 的 0.1 mol/L 盐酸溶液, 混合物 50 ℃ 物下恒温避光反应 20 min 后取出冷却到室温。加入 5 ml 环己烷回旋萃取 5 min, 分离出有机相再在 1500 r/min 下离心 2 min, 有机相同岛津 RF-520 荧光光度计测定硒含量 ($E_x=376\text{ nm}$; $E_m=520\text{ nm}$)。20~50 ml 水样经上述方法直接测定, 所得结果为样品中四价硒的含量。

六价硒还原至四价的条件: 选用 4 mol/L 盐酸作为还原剂并在反应瓶上装用一套回流装置, 确保了已还原到四价的硒不至于进一步还原更低价态, 实验确定的最佳还原条件为: 20 ml 样用浓盐酸调整到 4 mol/L, 在 170 ℃ 左右回流反应 20 min, 冷却后按测定方法测定硒含量, 此时测定的是样品中四价和六价硒总和, 由差减法计算出样品中六价硒含量。

(2) 总硒消化条件 采用硝酸-高氯酸消化体系。20 ml 样品加入 5 ml $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4(5+2)$ 混合消化液, 在砂浴中逐渐升温到 170 ℃ 蒸发样品, 待消化液出现浓白烟分层后, 升温到 180~200 ℃ 继续消化 30 min, 再将反应瓶移到砂面稍冷却后, 加入 10 ml 4 mol/L 盐酸还原 10 min。取下冷却到室温后再加入 10 ml 蒸馏水, 按测定方法分析样品总硒含量, 其与还原测定值的差值为样品中有机硒 (包括元素硒) 的含量。

6. 荧光法测定水样中的硒 (IV)、硒 (VI) 和有机硒^[86]

在酸性介质中, 利用 2,3-二氨基萘与硒 (IV) 的选择性反应, 直接测定硒 (IV); 然后用盐酸还原硒 (VI) 和 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消化有机硒, 用差减法分别测出硒 (VI) 和有机硒。该方法的检出限为 0.07 $\mu\text{g/L}$, 线性范围 0~10 $\mu\text{g/L}$, 硒 (IV)、硒 (VI) 和有机硒的相对标准偏差与回收率分别为 2.4% 和 98.5%~101.5%、3.1% 和 94.8%~103%、4.0% 和 94.5%~98.8%。

(1) 仪器与试剂 HITACHI-850 荧光分光光度计 (日本, 日立); pH-3C 型酸度计 (上海雷磁仪器厂)。

硒 (IV)、硒 (VI) 和有机硒贮备液 (0.500 g/L), 分别用 Na_2SeO_3 、 $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和硒代蛋氨酸配制。0.1% DAN 溶液: 临用前在暗室用 0.1 mol/L HCl 配制, 并用环己烷纯化 3 次。混合酸 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4(2.5:1)$, 2.5% EDTA 溶液, 0.02% 甲酚红溶液等。所用酸均为优级纯, 水为二次蒸馏水。

(2) 实验方法

① 硒 (IV) 的测定 取 15~20 ml 水样于 50 ml 比色管中, 加 2 ml 2.5% EDTA 和 2 滴 0.02% 甲酚红, 用 1+1 的 HCl 和 1+1 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调 pH=1.5 (此时溶液呈浅粉色), 移入暗室, 加 3 ml 0.1% DAN, 用 0.05 mol/L HCl 稀至 50 ml 后摇匀, 60 ℃ 水浴 25 min, 冷却后加 5.0 ml 环己烷, 加塞振摇 2 min, 静置分层后吸取环己烷层于 1 cm 比色皿中, 在激发波长 378 nm、发射波长 520 nm 处测定。

② 硒 (VI) 的测定 取 15 ml 水样于比色管中, 加浓 HCl 使其在样中浓度为 4 mol/L, 沸水浴 20 min 后冷却, 按方法①测定, 得硒 (IV、VI) 含量, 减去硒 (IV) 即得硒 (VI) 含量。

③ 有机硒的测定 取 10~15 ml 水样于三角瓶中, 加 5 ml 混合酸, 瓶口放一小漏斗, 于电热板上缓慢加热至高氯酸冒烟 4~5 min, 冷却后转入比色管中, 然后按方法②测定, 得总硒含量, 减去硒 (IV、VI) 即得有机硒 [含硒 (0)] 含量。

7. 氢化物发生-原子荧光法测定河水中硒 (IV)、硒 (VI)^[87]

在 4 mol/L HCl 介质中, 水样中的硒生成氢化物, 用氢化发生法测定硒 (IV) 含量; 再

将样品的 4 mol/L HCl 溶液在沸水中加热还原硒 (VI) 至硒 (IV) 测定其含量, 总硒量减去硒 (IV) 量, 可分别求得硒 (IV) 和硒 (VI) 含量。该方法相对标准偏差为 4.1%, 检测限 (3 σ) 为 0.19 $\mu\text{g/L}$ 。

(1) 主要仪器和试剂 XGY-1011 型多功能原子荧光分析仪; VEKY-AF 硒特种空心阴极灯。

硒 (IV) 标准贮备液: 浓度为 1 mg/ml, 使用时逐级稀释。

硒 (VI) 标准溶液: 浓度为 100 $\mu\text{g/ml}$, 用时稀释。

硼氢化钾溶液: 5 g/L。

仪器工作条件

负高压: 280 V; Ar 气压强: 0.02 MPa; 灯电流: 100 mA; Ar 气流量: 800 ml/min; 原子化器高度: 7 mm; KBH_4 流速: 0.7 ml/s; 原子化器温度: 室温; KBH_4 加液时间: 8 s; 积分时间: 15 s; 反应体积: 5 ml。

(2) 实验方法 取 0.45 μm 膜过滤并用 HCl 酸化至 4 mol/L 的水样 20 ml 于 2 支比色管中, 其中 1 份置沸水浴加热 5 min, 取出稍冷却后在两份水样中加入邻菲罗啉溶液 3 ml, 静置 20 s, 待测定。

用定量加液器分别吸取两种样品溶液 5 ml 注入仪器氢化物发生器中, 按仪器测定条件测定硒 (IV) 和总硒原子荧光信号值。

8. 氢化物反应-无色散原子荧光光度法测定土壤中有效态硒和总硒^[88]

在选定的仪器条件下, 利用氢化物发生-无色散原子荧光光度法测定土壤中有效态硒和总硒。该法测定有效态硒和总硒的相对标准偏差分别为 3.2% 和 3.5%, 加标回收率分别为 89.3% ~ 104% 和 93.5% ~ 102%。

(1) 仪器 WFY-3 型原子荧光分光光度计; WB-1W 型无电极灯微波发生器; H.H.S 型电热恒温水浴锅; HWR-1 型远红外线加热板。

测试土壤来自上海南汇、州沙、崇明、松江县的菜园土和水稻土。

(2) 试剂

① Se^{4+} 标准贮备液: 准确称取 0.1405 g 光谱纯 SeO_2 , 以去离子水稀释并定容至 100 ml, 此溶液 Se^{4+} 的浓度为 1000 mg/L, 临用前把 Se^{4+} 标准贮备液逐级稀释为 25 $\mu\text{g/L}$ 。

② Se^{6+} 标准贮备液: 准确称取 0.4679 g 优级纯 $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 以去离子水稀释并定容至 100 ml, 此溶液 Se^{6+} 的浓度为 1000 mg/L, 临用前把 Se^{6+} 标准贮备液逐级稀释为 25 $\mu\text{g/L}$ 。

③ 1.2% NaBH_4 溶液: 称取 6.00g NaBH_4 , 以 0.1 mol/L NaOH 溶液稀释并定容至 500 ml。

④ 5% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液: 称取 5.0 g 分析纯 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 以去离子水稀释并定容至 100 ml。

⑤ 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液: 称取 4.20 g 分析纯 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 以去离子水稀释并定容至 100 ml。

⑥ 0.5 mol/L NaHCO_3 溶液: 称取 21.0 g 分析纯 NaHCO_3 , 以去离子水稀释并定容至 500 ml。

(3) 实验方法

① 有效态硒的浸提与消化预处理。称取 2.000 g 土壤样品, 以 1:5 的固液比按有关文献的方法用 0.5 mol/L NaHCO_3 溶液浸提土壤中有效态硒, 将 10 ml 浸出液置于 50 ml 石英烧杯中, 加入 4.5 mol/L HCl 0.5 ml 和 5% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1.0 ml, 摇匀, 将此具有试液的烧杯置于微

沸水浴中加热 1 h, 分解浸出液中的有机质, 并把有机硒转化为 Se^{6+} , 然后加入 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 1.0 ml, 继续加热 30 min, 此后加入 7.5 ml 浓 HCl, 再加热 15 min, 冷却后用去离子水稀释至 25 ml, 摇匀待测。

② 总硒的消化预处理。准确称取 0.500 g 土壤样品置于 50 ml 石英烧杯中, 加入 5 ml 浓 HNO_3 , 盖上表面皿放置过夜, 翌日加 1.0 ml HClO_4 , 在 100 °C 砂浴上加热至棕色烟雾冒尽, 然后继续升温至 160~170 °C 加热消化至溶液近干, 再用 (5+1) $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 6 ml 重复 1 次, 冷却后加入 4.5 mol/L HCl 20 ml, 置于微沸水浴上加热 15 min, 过滤并定容至 25 ml, 摇匀待测。

③ 硒的测定。在选定的仪器条件下, 准确移取 3.00 ml 待测溶液放入反应器中, 注入 1.2% NaBH_4 溶液约 10 ml, 记录荧光信号, 然后放掉残余反应液, 用去离子水洗净反应器, 测定下一个样品, 同时绘制校准曲线 (Se^{4+} 在 0.30~6.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, $r = 0.9998$), 计算样品溶液中硒的含量。

9. 氢化物-原子荧光法测定海水痕量硒及其形态^[89]

利用 KBH_4 对 Se(IV) 和 Se(VI) 的还原能力不同, 以 6 mol/L HCl 将海水中 Se(VI) 、还原 Se(IV) 再经氢化反应后用原子荧光法测定其形态浓度。该方法测定溶解态硒的检出限为 0.072 $\mu\text{g/L}$, 对 1.00 $\mu\text{g/L}$ Se 浓度的样品变异系数为 $\pm 2.3\%$, 0~25 $\mu\text{g/L}$ Se 浓度范围内有良好的线性关系, 可直接测定海水中的溶解态总硒 Se(IV) 及 Se(VI) , 回收率为 $(99 \pm 2)\%$ 。

(1) 仪器与试剂

① XGY-1011A 型原子荧光分析仪(地矿部物化探研究所)。

② VEKY-AF 型特种硒空心阴极灯(北京真空电子技术研究所)。

③ 硒标准贮备溶液: 称取 0.100 g 硒于 100 ml 烧杯中, 注入少量浓 HNO_3 , 加 2 ml 过氯酸 (70%~72%), 置于沸水浴中加热 3~4 h, 冷却后加入 20 ml HCl 准确稀释至 1000 ml, 其盐酸浓度为 20%, 此浓度为 100 $\mu\text{g/ml}$ 贮备液, 使用时用 20% 盐酸将贮备液稀释至 0.05 $\mu\text{g/ml}$ 。

④ 0.7% KBH_4 溶液: 称取 7g KBH_4 于预先加有 2g KOH 的蒸馏水中溶解, 定容至 1000 ml。实验所用水均为二次水经亚沸蒸馏器蒸馏后得纯水。所用试剂除硒为光谱纯外, 其他均为分析纯试剂。

(2) 实验方法 配制含 20% 的硒标准系列, 浓度分别为 0.1 ng/ml, 0.5 ng/ml, 1.5 ng/ml, 10.0 ng/ml, 12.5 ng/ml, 25 ng/ml。吸取 2 ml 酸度为 20% HCl 的硒待测溶液于氢化物发生器中, 待 KBH_4 加入后, 生成的氢化物由氩气载带进入石英炉进行原子化, 同时被特种空心阴极灯照射发出荧光。读取荧光强度值, 以荧光强度对硒标准溶液浓度做工作曲线。

(3) 样品中各形态硒的分析方法

① 海水中溶解态总硒的测定: 取 10 ml 膜滤海水水样于 25 ml 比色管中, 加入 9 ml 浓盐酸使溶液中的六价硒充分转化成四价硒, 用水稀释至 25 ml, 进行总硒测定。测定条件: 炉温 300 °C, 灯电流 100 mA, 载气流量 600 ml/min, 硼氢化钠加液时间 5 s, 体系盐酸含量 20%。工作曲线法定量。

② 海水样品中四价硒的测定: 取 10 ml 膜滤水样于 25 ml 比色管中, 用 20% 盐酸稀至 25 ml, 摇匀后进行四价硒的测定, 条件同①。

③ 海水样品中六价硒的测定: 由总硒与四价硒的浓度差值求得。

10. 荧光光度法测定东湖水中硒的形态^[90]

用 0.45 μm 滤膜过滤、活性炭吸附和离子交换法, 将水中痕量硒分为悬浮态和可溶态、胶

态和非胶态、离子态和非离子态等主要形态,然后分别用荧光分光光度计测定。

(1) 仪器和试剂 RF-540 荧光分光光度计(日本岛津公司);0.45 μm 微孔滤膜及配套聚碳酸酯滤器(上海天丰药厂);活性炭和阴离子交换树脂(市售)。1 mg/ml 的 Se(IV) 和 Se(VI) 标准贮备液分别用高纯硒粉和硒酸钠配制,使用时逐级稀释到所需浓度。硒的荧光测定及形态分离的试剂均为分析纯或优级纯;全部实验用水为二次石英亚沸蒸馏水。称取 2 mg 左右生化试剂腐殖酸,用 NaOH 溶液加热溶解后稀释到 1 L,并用 HCl 将溶液调节到 pH 值为 6~7,加入 5×10^{-4} mol/L FeCl_3 水溶液 10 ml,此液久置后有絮状物凝聚,使用前摇匀,然后取适量此液作为腐殖酸和 Fe(OH)_3 的混合胶体溶液。

(2) 硒的测定方法 采用有关文献的方法,用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 将各种价态硒氧化为 Se(VI) ,然后用 4mol/L HCl 还原为 Se(IV) ,用基于 2,3-二氨基萘(DAN)对 Se(IV) 选择性测定的荧光光度法,取 $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$ 测定总硒含量。可溶部分 Se(IV) ,直接加 DAN 形成苜硒脑后测定。 Se(VI) 含量由差减法求得。在进行硒的形态分离和测定前,首先对荧光法测硒的方法,进行了条件试验。实验表明,当用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消化后,用 4 mol/L HCl 还原时间为 5~7 min 的条件下,总硒的回收率在 95% 左右,且有良好的重现性。标准曲线的线性关系良好。

(3) 主要形态的分离方法 主要采用图 4-6 所示的水样分离流程。

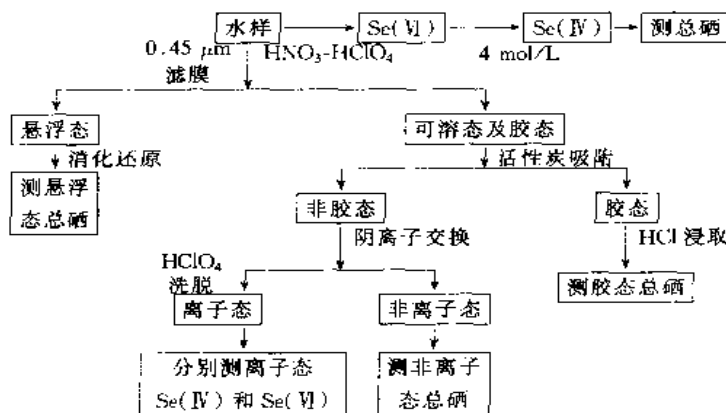


图 4-6 水中硒的形态分离流程

① 0.45 μm 滤膜分离悬浮态和可溶态。取含一定量 Se(IV) 及 Se(VI) 标准的腐殖酸 Fe(OH)_3 混合胶体溶液 10 ml,用蒸馏水稀释到 20 ml 左右。用经 0.1 mol/L HNO_3 浸泡后洗净的滤膜和聚碳酸酯滤器抽滤水样,滤膜用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消化后用 4mol/L HCl 还原、测悬浮态总硒,滤液待用。

② 活性炭分离胶态和非胶态。分离悬浮态后的滤液,加入 50 mg 经预先洗净的活性炭粉末,充分搅拌,静置过夜后过滤,滤液供下步用。活性炭部分用 2 mol/L HCl 浸泡后再过滤,滤液用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消化,4 mol/L HCl 还原后测胶态总硒。

③ 阴离子交换树脂分离离子态和非离子态。将市售阴离子交换树脂洗净,浸泡溶胀后分别用 1 mol/L NaOH 和 1 mol/L HCl 交替处理并洗净,装柱后用 1 mol/L HCl 30 ml,将树脂转化为 Cl^- 型。将步骤②中的滤液分成等份,一份测总硒含量,另一份通过交换柱,用 30 ml,3 mol/L HClO_4 洗柱,收集流出液,分成等同两份,分别测离子态 Se(IV) 和 Se(VI) 。由步骤②滤液的总硒量与离子态硒量差减得非离子态硒的含量。

11. 3,5-二溴邻苯二胺分光光度法测定土壤中硒的形态^[91]

以3,5-二溴邻苯二胺代替常用的显色剂,并以 $\text{H}_3\text{PH}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 取代EDTA作掩蔽剂,用分光光度法测定土壤中微量硒,该法精密度高,准确性好。

(1) 仪器

- ① 岛津 UV-120 型紫外-可见分光光度计;
- ② XW-80 型旋涡混合器;
- ③ FZ-2 恒温振荡器;
- ④ 岛津 TB-85 型恒温水浴槽。

(2) 试剂

- ① 0.1% DDB 溶液:称取 0.1g DDB 溶于 100 ml 1mol/L HCl 中。
- ② 硒标准溶液:称取高纯 SeO_2 140.5 mg,溶于 1 mol/L HCl 中,定容至 100 ml,其浓度为 1.00 mg/L。4℃ 贮存、用时稀释。
- ③ 混合酸:优级纯硫酸、高氯酸以 3:4 (V/V) 配制,分解样品用。所用水为一次石英蒸馏器重蒸去离子水,电导率 $<1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

(3) 一般操作步骤

① 土壤全硒量的测定 称取 1 g 左右的土样于 100 ml 消煮管中,加入混合酸 7 ml,5% NaMoO_4 1 ml,加水 3 ml,油浴加热消煮,控温在 180℃,消煮至残渣变白为止。冷后,加水稀释至 20~30 ml,振摇,过滤于 50 ml 容量瓶中。在滤液中加入磷酸 3 ml,1 mol/L 草酸 3 ml 和 10% 盐酸羟胺 3 ml,摇匀。50℃ 水浴 10 min,然后再加入 0.1% DDB 2 ml,50℃ 水浴 30 min。冷后加入 4 ml 正己烷,振摇 1 min,取有机相以正己烷为参比,于 335 nm 波长处测量其吸光度。

② 土壤中各形态硒的测定

硒的分级方法为:

- a. 可溶态 (F_1): 0.2 mol/L K_2SO_4 , pH 值 6.6 提取。
- b. 交换态 (F_2): 0.1 mol/L K_2HPO_4 , pH 值 6.6 提取。
- c. 氨水提取态 (F_3): 0.05 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 提取。
- d. 盐酸提取态 (F_4): 6 mol/L HCl 提取。
- e. 残留态 (F_5)。

称取 5 g 过 20 目筛的土样,放入 50 ml 离心管中,按水土比 (5+1) 依次加入各提取剂连续提取,在室温 (25℃) 下,依次振荡 16 h, 24 h, 16 h, 16 h,然后在高速离心机上离心 (1200 g) 8 min,收集上清液,再用 5 ml 水洗 1 次,洗液离心后合并在一起,加入混酸 4~7 ml,5% NaMoO_4 1 ml,油浴消化。用分光光度法测定。

12. 2,3-二氨基萘光度法测定饮用水中的硒 (IV)、硒 (VI) 及总硒^[92]

利用 2,3-二氨基萘 (DAN) 对硒 (IV) 的选择性反应,生成的 4,5-苯并呋喃硒经甲苯萃取,用分光光度法测定其吸光度,水样用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (5:2) 消化,将硒 (II)、硒 (0) 氧化为硒 (VI),用 HBr 作还原剂,将硒 (VI) 还原为硒 (IV),然后进行测定,用差减法求得硒 (IV)、硒 (VI) 及总硒的含量。

(1) 仪器及试剂

- ① 752 型紫外分光光度计;
- ② 0.1% 2,3-二氨基萘溶液。

称取 2,3-二氨基萘 500 mg, 用适量的 0.1 mol/L 盐酸溶解, 转入 500 ml 棕色的容量瓶中, 用 0.1 mol/L 盐酸稀释到刻度, 置冰箱中保存。

③ 硒(VI)的标准贮备溶液。称取 233.9 mg 的硒酸钠 ($\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 120 °C 烘 2h 以除去结晶水) 于 50 ml 的水中配成 1 mg/L 硒(VI)的贮备溶液, 使用时稀释成 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 硒(VI)的工作溶液。

④ 硒(IV)的标准贮备溶液。称取 140.5 mg 的二氧化硒于 100 ml 的蒸馏水中, 配成 1 mg/L 硒(IV)的贮备溶液。使用时稀释成 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 硒(IV)的工作溶液。

⑤ 混合溶液。称取乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 10 g, 加适量的水, 加热溶解、冷却、加盐酸羟胺 10 g, 0.02% 甲酚红溶液 10 ml, 用水稀释到 200 ml, 置冰箱中保存, 临用时将此溶液稀释 10 倍后使用。

⑥ 甲苯。以上试剂均为分析纯。

(2) 试验方法 水样的预处理: 取饮用水样 (含硒 0.2~16 μg) 于烧杯中, 用 HCl 调节 pH 值为 7, 置电热板上加热浓缩至约 20 ml, 冷却, 待测。

硒(IV)的测定: 在经蒸发、浓缩的水样中加入混合试剂 10 ml, 调节 pH 值为 2, 加入 0.1% 2,3-二氨基萘试剂 4 ml, 摇匀。在室温下放置 2 h 后, 转至分液漏斗中, 加入 5 ml 的甲苯, 振摇萃取 2 min, 静置分层。取有机层于 1 cm 的比色皿中, 以空白试剂作参比, 在 378 nm 波长下测定吸光度, 用标准工作曲线法求得硒(IV)的含量。

硒(VI)的测定: 在经蒸发浓缩的水样中加入 40% 的氢溴酸 (HBr) 1.5 ml, 煮沸 15 min 后, 冷却到室温。以下操作同硒(IV)的测定。所得为硒(IV)和硒(VI)的含量, 差减法求得硒(VI)的含量。

总硒的测定: 在经蒸发浓缩的水样中加入 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (5:2) 消化液 5 ml, 置于砂浴上缓慢升温, 蒸发到出现白烟后, 升温达 180~200 °C 继续消化 30 min, 冷却到室温。加入适量的水及 1 mol/L 盐酸羟胺溶液 5 ml, 摇匀, 以下操作同硒(IV)的测定。此时测得总硒的含量, 用差减法求得硒(II)和硒(0)的含量。

13. 连续浸提法-氢化物发生-无色散原子荧光光度法测定土壤和沉积物中硒的形态^[93]

应用连续化学浸提技术将土壤和沉积物中硒划分为 5 种形态: 可溶态 (水溶态)、可交换态及碳酸盐结合态、铁-锰氧化结合态、有机物-硫化物结合态及元素态、残渣态, 然后用氢化物发生-无色散原子荧光光度法测定各形态硒和总硒, 各形态硒分级浸提的相对标准偏差均小于 4.0%, 总回收率为 93.2%~94.4%。

(1) 仪器 WFY-3 型原子荧光光度计; WB-1W 型无电极灯微波发生器; LD4-2 型离心机 (0~4000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$); H.H.S 型电热恒温水浴锅; THZ-82 型台式恒温振荡器。

(2) 溶液的配制 Se^{4+} 标准贮备液 准确称取 0.1405 g 光谱纯 SeO_2 , 用去离子水溶解并定容至 100 ml。此溶液 Se^{4+} 的浓度为 1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

Se^{4+} 标准使用液 使用前把 Se^{4+} 标准贮备液逐级稀释为 25 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 即为标准使用液。

0.25 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液 称取 18.64 g 分析纯 KCl, 去离子水稀释并定容至 1000 ml。

0.7 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液 称取 95.26 g 分析纯 KH_2PO_4 , 溶于约 950 ml 去离子水中, 用 1.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 K_2HPO_4 调节 pH=5.0, 然后用去离子水稀释并定容至 1000 ml。

2.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液 称取 104.2 ml 优级纯浓 HCl, 用去离子水稀释并定容至 500 ml。

5% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 称取 5.0 g 分析纯 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 以去离子水稀释并定容至 100 ml。

(3) 实验方法 土壤和沉积物中硒的 5 种结合形态的连续浸提方法、浸提剂和硒的测定。

① 可溶态(水溶态):称取 1.000 g 土壤或沉积物样品,放入干净的聚乙烯离心管中,加入 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 10 ml,在室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速恒温振荡 1 h,然后以 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心 10 min,上清液消化后测定硒含量。

② 可交换态及碳酸盐结合态:在上述含有残渣的离心管中,加入 $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 ($\text{pH}=5.0$) 10 ml,在室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速恒温振荡 4 h,然后以 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心 10 min,上清液消化后测定硒含量。

③ 铁-锰氧化物结合态:在上述含有残渣的离心管中,加入 $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 10 ml,置于 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中加热 50 min,并间歇振荡,然后以 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心 10 min,上清液消化后测定硒含量。

④ 有机物-硫化物结合态及元素态:在上述含有残渣的离心管中,加入 5% 的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 8 ml,和 (1+1) HNO_3 2 ml,置于 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中加热 3 h,并间歇振荡,然后以 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心 10 min,上清液消化后测定硒含量。

⑤ 残渣态:用少量去离子水将上述离心管中的残渣转移至 50 ml 石英烧杯中,以下步骤同总硒的测定。

连续浸提的总回收率由上述 5 种形态测定值之和与总硒测定值之比计算获得。

⑥ 硒的测定,按有关文献所述方法来测定浸提液中硒和总硒的含量。

14. 3,5-二溴邻苯二胺气相色谱法测定天然水中的硒形态^[94]

根据 3,5-二溴邻苯二胺与 $\text{Se}(\text{IV})$ 的反应是专一的特性,采用溴和溴-氢溴酸氧化还原体系将其他价态的硒转化为四价态,从而可用气相色谱法测定各种氧化态的硒。该法已成功地用于天然水中 $\text{Se}(\text{IV})$ 、 $\text{Se}(\text{VI})$ 和总硒的测定。

(1) 试剂与仪器

① 试剂。 $\text{Se}(\text{IV})$ 标准溶液 (1 mg/ml):用二氧化硒配制。 $\text{Se}(\text{IV})$ 标准溶液:用硒酸配制。 $\text{Se}(\text{0})$ 标准溶液 (1 mg/ml):元素硒溶于二硫化碳。

3,5-二溴邻苯二胺溶液 (0.1%):按有关文献合成。称 0.5g 3,5-二溴邻苯二胺,溶于适量浓盐酸。移至 500 ml 容量瓶,用浓盐酸稀释至刻度。用 25 ml 甲苯洗脱所配制的试剂两次,以除去可溶于甲苯的物质。贮于棕色容量瓶中备用。溶液至少可稳定 1 个月。

4,6-二溴苯并硒二唑储备液 ($2\times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

称适量的 4,6-二溴苯并硒二唑,溶于甲苯制备 $2\times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 储备液,稀释以制备工作液。

人工合成海水:28.0g NaCl, 12.6g $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.8g $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.8g KCl 溶于 1000 ml 蒸馏水。

所有试剂为分析纯。蒸馏水为亚沸石英蒸馏水。

② 仪器。SP-2308 气相色谱仪一台,全磨口玻璃有机化学制备仪一套,电动搅拌器一台。

(2) 色谱条件及操作方法

① 色谱条件。内径 3 mm 的 1 m 玻璃柱,装 15% SE-30/Chromosorb W、AW、DMCS (60~80 目)。柱温 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$,气化室和检测器的温度 $285\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。高纯氮作载气,流速为 28 ml/min 。

② 操作方法 水样预处理：采样后立即将适量浓盐酸加入水样（1 ml/L）使其酸度 pH 值为 2，然后通过膜过滤器（孔径为 0.45 μm ），除去悬浮物。

a. Se(IV) 的测定：将 100 ml 预处理的水样置于 125 ml 分液漏斗中，加 7 ml 浓盐酸并充分混合，然后加 5 ml 甲苯。强烈振荡 3 min，以萃取并除去可溶于甲苯的物质。两相分层后，将水相转移至另一个 125 ml 分液漏斗中，加 2 ml 0.1% 3,5-二溴邻苯二胺。摇匀后室温下放置 2 h。加 1 ml 甲苯，振荡 5 min，弃去水相。用 2 ml 9 mol/L 盐酸摇洗甲苯萃取液两次（每次 1 min），弃去洗液。用滴管吸取甲苯萃取液，置于具塞式小试管中备用。取 2 μl 甲苯萃取液，注入色谱仪，测量 4,6-二溴苯并硒二唑峰高。用标准曲线法可测得 Se(IV) 的量。

b. Se(-II、0、IV) 测定：将 100 ml 预处理水样置于 125 ml 分液漏斗中，加 7.5 ml 浓盐酸，0.5 ml 3% 溴溶液。在室温下振荡 5 min，Se(-II、0) 完全氧化为四价态，但 Se(VI) 不被还原。加 2 ml 1 mol/L 的 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 除去过量的溴。用 5 ml 甲苯洗脱溶液，以下同操作方法 a，测量 Se(-II、0、IV) 的量。

c. Se(-II、0、IV、VI) 测定：在盛有 100 ml 预处理水样的 200 ml 烧杯中加入 10 ml 浓盐酸，5 ml 40% 氢溴酸、0.5 ml 3% 溴溶液。煮沸 15 min，Se(-II、0) 氧化为 Se(IV)，Se(VI) 则还原为 Se(IV)。据此，所有的硒均以四价态存在。待溶液冷却到室温后，加 2 ml 1 mol/L 的 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ，除去过量的溴，将溶液移至 125 ml 分液漏斗，用 5 ml 甲苯洗脱。以下同操作方法 a，测得 Se(-II、0、IV、VI) 的量。由 Se(-II、0、IV、VI) 的量与 Se(-II、0、IV) 的量之差计算 Se(VI) 的量。

五、铅的化学形态分析

(一) 铅的形态及其毒性

铅是对人体有害的重金属元素，它不但广泛应用于工业、交通等许多领域，而且还普遍存在于自然界。在自然界中，铅的赋存状态以硫化物结合态为主，还包括有机硅铅化合物结合态、碳酸盐结合态、有机态、离子交换态和水溶态。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。有机铅化合物对热不稳定的转化规律一般是：由四甲基铅转化为三甲基铅，继而转化为二甲基铅，最终转化为 Pb(IV) 。四烷基铅在自然界水系中也会降解成三烷基铅、二烷基铅，最后成为无机铅离子（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。人体对铅的吸收一般仅限于无机铅化物及四乙基铅，人体对四乙基铅的吸收是双重性的，呼吸道吸收和皮肤吸收，危害极大。另外，宋菲^[95]等还研究了土壤中铅的不同存在形态对菠菜的影响。

(二) 铅的形态分析方法

1. 气相色谱-石英炉（Ⅲ型）原子吸收光谱联用分析烷基铅化学形态^[96]

以内填 4% OV-1/60-80 目 Chromosorb WAW 的玻璃色谱柱分离烷基铅的各种化学形态，在波长 217.0 nm 处用石英炉（Ⅲ型）原子吸收光谱测定其含量。分析结果的相对标准偏差为 3.31%~4.12%，回收率为 94.6%~104.0%。

(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 分离所用玻璃色谱柱长 1.5 m，内径 4 mm，内填 4% OV-1/60-80 目 Chromosorb WAW；载气 H_2 ，80 ml/min，室气 40 ml/min；汽化室温度 150 $^{\circ}\text{C}$ ，柱温：起始

温度为 50 ℃, 1 min 后以 15 ℃/min 程序升温至 140 ℃; Pb 空心阴极灯, 灯电流 8 mA, 波长 217.0 nm; 石英炉炉温 850~950 ℃。

2. 海洋-江河悬浮颗粒物中 Pb 的化学形态原子吸收分光光度法的测定^[97]

采用 Tessier 逐级提取方法, 在 Zeeman 3030 原子吸收光谱仪上, 用石墨炉 STPE 条件, 对海洋悬浮颗粒物中痕量金属铅作形态分析。该方法测定铅的回收率范围为 93%~104%, 相对标准差为 3.2%。

(1) 主要仪器及试剂

① Zeeman 3030 原子吸收光度计: HGA-600 型石墨炉; AS-60 型自动进样器; 热解涂层石墨管; Lvov 平台; 聚四氟乙烯坩埚。

② 铅标准溶液: 由储备液 (1 mg/L) 逐步稀释配成铅 1.0 μg/L 的标准溶液。

③ NH₄Ac-HAc 缓冲溶液: 在 200 ml 水中加入 57 ml 冰醋酸混匀后, 用经等温扩散提纯的氨水调至 pH 值为 5 左右, 然后用水稀释至 1 L。

④ 1% (APDC+DDTC) 等比水溶液与上述缓冲液按 1+1 混合, 用 MIBK 萃取纯化 3 次, 分出水相, 离心分离 15 min, 当天使用新配。

(2) 方法和步骤 选用 A, Tessier 逐级提取方法, 分离 200 目悬浮颗粒物品, 共分成 5 个不同的相态, 研究方法和步骤如下:

第一相态——可交换态 (I): 称取悬浮颗粒物样 0.2 g, 置于 10 ml 具塞聚乙烯离心试管中, 加入 1.6 ml MgCl₂ ($c_{\text{MgCl}_2} = 1 \text{ mol/L}$, pH=7), 室温下振荡 1 h。然后, 于离心机 (1 万转/min) 离心分离, 提取水相, 洗涤残渣相。

第二相态——碳酸盐结合态 (II): 取上步残渣, 加入 1.6 ml NaAc ($c_{\text{NaAc}} = 1 \text{ mol/L}$, 用 HOAc 调 pH=5.0), 在室温下连续振荡 5 h。然后, 于离心机上分离, 提取水相, 洗涤残渣相。

第三相态——铁-锰氧化物态 (III): 取上步残渣, 加入 4.0 ml NH₂OH·HCl ($c_{\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}} = 0.04 \text{ mol/L}$, 用 25% HAc 做底液), 在 (96±3) ℃下, 定期搅动 6 h。然后, 于离心机上分离, 提取水相, 洗涤残渣相。

第四相态——有机-硫化物态 (IV): 取上步残渣, 加入 0.6 ml HNO₃ ($c_{\text{HNO}_3} = 0.02 \text{ mol/L}$, 用 HNO₃ 调至 pH=2), 在 (85±2) ℃下加热, 不定期振荡 2 h, 再加入 0.6 ml H₂O₂ ($c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 30\%$, 用 HNO₃ 调至 pH=2), 温度不变, 继续振荡 3 h。冷却后, 加入 0.6 ml NH₄Ac ($c_{\text{NH}_4\text{Ac}} = 3.2 \text{ mol/L}$, 以 30% HNO₃ 做底液) 将样品稀释到 4 ml, 振荡 30 min, 然后离心分离, 提取水相, 洗净残渣相。

第五相态——残渣态 (V): 取上步残渣, 用少量蒸馏水润湿后, 转移到 30 ml 聚四氟乙烯坩埚内, 加入 2 ml HF ($c_{\text{HF}} = 22.5 \text{ mol/L}$) 和 0.4 ml HClO₄ ($c_{\text{HClO}_4} = 12.0 \text{ mol/L}$) 于电热板上蒸至近干; 重复上述步骤 1 次; 再加入 2 ml HNO₃ ($c_{\text{HNO}_3} = 15.2 \text{ mol/L}$), 用水洗坩埚壁后蒸干冒尽白烟, 残余物用 HCl ($c_{\text{HCl}} = 6 \text{ mol/L}$) 溶解, 定容至 15 ml。

3. 气相色谱-原子吸收光谱测定气溶胶中的离子烷基铅形态^[98]

采用 GC-AAS 测定气溶胶中离子态烷基铅的形态。对 4 种离子态烷基铅的检测限分别为: TriML 0.6 pg/m³, DiML 1.0 pg/m³, TriEL 1.2 pg/m³, DiEL 4.2 pg/m³。

(1) 仪器装置 在研究中, GC 和 AAS 装置的连接应使其传输线尽可能短 (60 cm)。

(2) 实验方法 样品过滤后, 将过滤器暴露面折向内保存直至分析。分析前将滤纸切成

小碎片放入 1 L 容量的烧杯中,加入 30 ml 己烷,淤浆搅拌 5~10 min 以提取四烷基铅 (TAL) 化合物,然后加入 300 ml 水,再搅拌,在用 Whatman 41 过滤混合物之前,先用 Buchner 滤纸过滤。用 100 ml 水进一步洗涤后,滤液收集在 1 L 分液漏斗中,待有机层和水层分离后,将水相转移到 1 L 烧杯中和过滤的残渣混合,向烧杯中加入 4 g 柠檬酸和 1g EDTA,混合物在电磁搅拌器上搅拌 90 min,然后同上述方法过滤。滤液中再加入 10 g EDTA,用氨水调 pH 值到 9.0,再加入 5.0 ml 0.25 mol/L 二乙基氨基乙酸钠形成络合物,用 10 ml 戊烷清洗分液漏斗后,用 30 ml 戊烷两次提取此络合物。合并戊烷层后加入少量的无水硫酸钠除去水分,有机相在 20 ℃下,于 Erlenmeyer 烧瓶中通过旋转蒸发器来蒸干。干燥后的残渣溶解于 250 μ l 壬烷中,然后按前述的 GC-AAS 方法检测。

4. 天然水中铅形态的极谱分析法^[99]

在 0.1 mol/L NaOH 中使 Pb (II) 与 TTMAPP 络合,在 1.0×10^{-4} mol/L 邻菲咯啉催化下,调节 pH=9.0,在示波极谱仪上测定 Pb-TTMAPP 络合吸附波。该法分析水中痕量铅的形态,检测限达 0.002×10^{-6} ,相对标准偏差为 2.5%,可用于天然水中自由铅离子、络合铅离子、铅的总量以及悬浮态铅的测定,结果满意。

(1) 仪器 XJP-821B 新极谱仪, JM-01 型悬汞电极 (江苏电分析仪器厂)。SJP-1A 型示波极谱仪 (浙江丽水无线电厂),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: 1 mg/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-两次重蒸水配制。

(3) 实验方法 取定量铅标准液于 10 ml 比色管中,依次加入 2.5 ml 1.0×10^{-4} mol/L TTMAPP, 0.5 ml 2 mol/L NaOH, 1 ml 1.0×10^{-3} mol/L phen,以 1 ml 4 mol/L NH_4Cl 调 pH 值为 9.0,用水稀释至刻度,摇匀,溶液通氮除氧 10 min 后,进行极谱测定, PbTTMAPP 的导数示波极谱波半波电位为 $E_{1/2} = -0.74 \text{ V (Vs} \cdot \text{SCE)}$ 。

5. HPLC-ICP-AES 和 HPL-ICP-MS 法测定铅的形态^[100]

用高效液相色谱 (HPLC) 分离无机铅 (Pb^{2+}) 和几种有机铅形态: 氯化三甲基铅 (TML)、氯化三乙基铅 (TEL) 和氯化三苯基铅 (TPhL),然后分别用 ICP-AES 或 ICP-MS 检测。ICP-MS 的检测限比 ICP-AES 低 3 个数量级。

(1) 仪器装置 HPLC 系统由一个 Isco 2350 型泵和 2360 型梯度控制程序器组成,使用带有 100 ml 样品旁通导管的 Rheodyne 7010 型进样器。(除非有特别说明) 柱的出口用 0.25 mm 内径的聚四氟乙烯毛细管和 CI 型同心喷雾器相连接。对 ICP-AES 检测,管长 20 cm,而对 ICP-MS 检测,管长 40 cm。

改进后的 ICP-AES 装置能更好地处理色谱信号,此系统包括一个带有 HEP-2500 型 (Plasma-Therm) 射频发生器的 2500 型 ICP,使用焦距为 0.82 m 的凸透镜发射等离子体到入口狭缝 (有一个焦距为 1.26 m 的 Spex1269 单色器和一个 2400 格/mm 的全息照相光栅)。发射线通过光电倍增管 (R955, Hamamatsu) 在 -700 V 检测,单色器的控制和发射数据的收集通过 Datamate 微型计算机系统 (Spex 厂) 来完成。使用的同心喷雾器带有一个双通 Scott 型的喷雾室,用一 Neslab Endocal 制冷器冷至 -9 ℃。铅标准溶液首先雾化成等离子体以便置于 220.35 nm 波长。操作条件如下:冷却气氩气的流速为 12 L/min,雾化器气体流速为 0.45 L/min,反射功率 < 15 W,入射功率为 1.75 kW,辅助气流速 0 L/min。

质谱仪为 VG Plasma Quad ICP-MS (VG Elemental)。操作条件为：对于 ICP-MS 研究，包括 1.35 kW 功率的正向功率，反射功率 0 W，冷却气氩气的流速为 14 L/min，辅助气流速为 2 L/min，喷雾器气体流速为 0.67 L/min，使用孔径为 1.0 mm 的镍采样器和分离器。雾化器和喷室见上文。数据收集通过设置四极至 m/z 208 来收集，然后调节采样位置、离子物镜，以取得移动相中 100 ng/ml Pb (II) 标准溶液喷雾的最佳信号。

(2) 试剂 有机铅化合物：氯化三甲基铅 (TML)、氯化三乙基铅 (TEL)、氯化三苯基铅 (TPHL) 均来自 Alfa (Morton Thiokol)，使用时不需进一步纯化。贮备液 (1000 $\mu\text{g/ml}$ Pb) 用乙醇配制，无机 Pb (II) 1000 $\mu\text{g/ml}$ 贮备液来自 Fisher Scientific。工作溶液每天用色谱流动相稀释贮备液新鲜配制，流动相用 HPLC 级甲醇和蒸馏去离子 18 M $\cdot\Omega$ 水 (Barnstead) 来配制。醋酸铵和乙酸 (试剂级) 缓冲溶液也来自 Fisher Scientific。磺化戊烷钠来自 Eastman kodak。

(3) 色谱 色谱柱使用前在适当的流动相中调整 1 h。在离子对模式中，色谱柱为 Spherisorb ODS-2 (C_{18})，250 mm 长，内径 4.6 mm，5 μm 粒径，流动相为磺化戊烷钠水溶液和甲醇溶液。为获得更好的分离，甲醇浓度和 pH 值是不同的，流速为 1 ml/min。在反相模式中，色谱柱为 Econosphere C_{18} (Alltech Associates)，长 250 mm，内径 4.6 mm，5 μm 粒径，流动相为含有不同百分比甲醇的 0.2 mol/L 醋酸盐缓冲液，流速为 1 ml/min。而在离子交换 HPLC 中，色谱为 Adsorbosphere SCX (Alltech Associates)，长 250 mm，内径 4.6 mm，5 μm 粒径，流动相为含甲醇的醋酸盐缓冲溶液。

六、锡的化学形态分析

(一) 锡的形态及其毒性

锡在自然界的存在形态主要是有机锡化合物。有机锡化合物在工农业等方面应用十分广泛。环境中极低含量的有机锡即能对生物产生毒性影响，并且有机锡的化学形态不同，其毒性也有所不同。有机锡化合物的毒理学模式很复杂。在其结构表达式 $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ 中，以 R_3SnX 的生物活性最大。在 R_3SnX 系列中，当 R 是正烷基、苯基或环己基时毒性最大， R_2SnX_2 和 R_4Sn 毒性相对较小，而 R_4Sn 的毒性有后发效应，这可能与其在体内能转化为 R_3SnX 有关。

有机锡化合物中以三四烷基锡毒性最大，主要损害中枢神经系统，其次为二烷基锡，主要损害肝胆系统，一烷基锡毒性最小。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 0.64~16 $\mu\text{g/ml}$ (以 Sn) 计，1 $\mu\text{g/L}$ 就对水生生物有严重影响，0.05 $\mu\text{g/L}$ 时，牡蛎就会生长缓慢，死亡率上升。而一甲基锡毒性就小得多。还有陈天乙^[101]等研究了有机锡化合物对摇蚊幼虫等四种底栖动物的急性毒性作用，包括致死浓度 (LC) 和致死时间 (LT)，结果表明：3 种丁基锡化合物的毒性依次是：三丁基锡 (TBT) > 二丁基锡 (DBT) > 一丁基锡 (MBT)。

另外，不同的生物对同一种有机锡的敏感程度也不同，以正三烷基为例，其最敏感毒害对象如表 4-6^[102]。

表 4-6 最敏感毒害对象

有机锡化合物种类	最敏感毒害对象	有机锡化合物种类	最敏感毒害对象
三甲基锡	昆虫	三丁基锡	革兰氏阴性菌、鱼类、软体动物、植物
三乙基锡	哺乳动物	二苯基锡	鱼、真菌和软体动物
三丙基锡	革兰氏阴性菌	三环己基锡	鱼类、蠕类

(二) 锡的化学形态分析方法

1. 气相色谱法测定沉积物中丁基锡合物^[103]

在冰醋酸中,以苯-己烷(2:1)混合溶液提取沉积物中丁基锡化合物,然后用 NaBH_4 将其转变为挥发性的氯化丁基锡,用带有火焰光度检测器的气相色谱仪进行检测。该方法测定丁基锡化合物的最低检出限为 4~10 ng/g。

(1) 仪器与试剂

① 仪器 GC-6AM 型气相色谱仪(日本、岛津制作所),带硫滤光片的火焰光度检测器。

② 色谱条件 色谱柱为 2 m×3 mm 玻璃柱,装填 1.5% OV-101/chromosorb G (80~100 目)。

柱温 140~190 ℃,程序升温速率为 20 ℃/min,汽化室温度 200 ℃,检测器温度 230 ℃,空气、氢气、高纯氮气流速分别为 50 ml/min, 40 ml/min, 40 ml/min。

③ 标准丁基锡化合物 ($\text{Bu}_2\text{Sn})\text{O}$ (>96%) (Ciba Gelgy), Bu_3SnCl (98.6%) 与 Bu_4Sn (99.4%) (美国 M and T chemicals Inc)。各种标准物溶于甲醇中,需要时可加热加速溶解,均配成 1mg/ml 锡溶液。工作溶液使用时用甲醇或水稀释。

(2) 沉积物中丁基锡化合物的测定 2 g 沉积物样品置于离心管中,加适量 (0~10 μg) 丁基锡标准化合物,自然挥发至干,加入 10 ml 冰醋酸。在超声波振荡器中超声振荡 1.5 h,然后加入 20 ml 蒸馏水和 20 ml 苯-己烷 (2+1) 混合溶剂,在机械振荡器上振荡萃取 2 h,经离心分离,用移液管取上层有机溶液 10 ml 入分液漏斗中,加 20 ml 水并分批加入 5.5 ml (5% W/V) 的 NaBH_4 溶液,振荡 15 min,取 2 μl 有机溶液注入气相色谱仪,用 FPD 测得各种丁基锡化合物的峰高,由峰高与对应的丁基锡量做工作曲线。

2. GC-AAS 测定水环境中甲基锡化合物的形态^[104]

在 pH=5 左右,用草酚酮-苯溶液萃取,然后加 BuMgBr 格氏试剂进行丁基化反应,分离出有机层后以气相色谱分离各甲基锡化合物的形态,然后用 AAS 测定。测定的 4 种甲基锡化合物的相对标准偏差不超过 4%。

(1) 实验装置 实验装置由色谱系统和原子吸收两部分组成。

① 色谱系统。色谱系统包括 2101AC 型气相色谱仪(意大利产)。3 mm 内径×2 m 的玻璃柱内填充固定相 3% OV-1 chromosorbW AW-DMCS (80~100 目),载气是高纯氮 (99.99%),流量 2.5 kg/cm²。

② 原子吸收部分。原子吸收部分为 WYX-402 型原子吸收分光光度计。石英炉管臂绕有 6.6 Ω 的 Ni-Cr 丝,用调压器调节石英炉加热温度至 850 ℃ 左右。为了将石英炉灵活地固定在光路上,改装了 WYX-402 型原子吸收分光光度计的火焰原子化器。具体条件:锡灯,灯电流 8 mA,波长 224.6 nm;空气 55 ml/min;氢气 118 ml/min。

③ GC-AAS 连接部分。色谱柱的出口与石英炉之间用 1 mm×1 m 的不锈钢管连接,钢管的外臂绕阻值为 18.6 Ω 的 Ni-Cr 丝,也用调压器控制加热温度。

(2) 实验步骤。在 125 ml 分液漏斗中,加入 100 ml 蒸馏水,然后加入 38 g NaCl,用微量注射器加入含 Me_3Sn^+ 、 $\text{Me}_2\text{Sn}^{2+}$ 、 MeSn^{3+} 、 Sn^{4+} 的混合标准溶液 (1 mgSn/ml),用稀盐酸、稀氢氧化钠调 pH 值至 5 左右,加入 5 ml 0.1% 的草酚酮-苯溶液萃取。分离后加 1 ml BuMgBr 格氏试剂进行丁基化反应。过量的格氏试剂用 0.5 mol/L 的硫酸破坏。分离出有机层,加入少量无水 Na_2SO_4 干燥,然后进样分析,得到了良好的结果。

3. GC-AAS 法测定海水中甲基、丁基锡的形态^[105]

采用 15 cm chromosorb GAW-DMCS 载体和 OV-3 固定液, 色谱分离锡的无机、一甲基化合物、二甲基化合物、三甲基化合物、一丁基化合物、二丁基化合物、三丁基化合物基化合物, 然后以电热氢焰原子化器检测。该法在 0.200 dm³ 水样中直接测定海水中各种形态锡的检出限分别为 1.9 ngSn/(dm³), 1.6 ngSn/(dm³), 1.8 ngSn/(dm³), 3.0 ngSn/(dm³), 1.3 ngSn/(dm³), 1.4 ngSn/(dm³), 22.4 ngSn/(dm³); 相应的精密度在 10% 左右。

(1) 测定装置。反应器中置入样品 (100~200 cm³)。以适量 HNO₃ 调节酸度为 0.01 mol/L, 通 N₂ (流量为 100 ml/min), 除气后将捕集柱 (30 cm 长, 0.6 cm 内径 U 形玻璃管内装填料约 15 cm) 置于液氮冷阱中。由反应器下部支管的硅橡胶垫处注入 3 ml 硼氢化钠溶液 (4%), 使其反应数分钟, 将生成的氢化物捕集于柱。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 (chromosorb GAW-DMCS—3% OV 3, 6 × 150 mm) 分离进入电热氢焰原子化器。原子吸收信号由 WFX-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: 1000 mg·dm⁻³ (日本), 0.01 mg·dm⁻³ 操作液用 10% HCl 稀释。

有机锡标准溶液: 一甲基氯化锡 (MMTCl, 97%), 二甲基氯化锡 (DMTCl, >97%), 三甲基氯化锡 (TMTCl, >98%), 一丁基氯化锡 (MBTCl, 95%) 和二丁基氯化锡 (DBTCl, >98%) 均为 Aldrich 公司产品。三丁基氯化锡 (LTBTCl, >95%) 为大连化学物理研究所制备。甲基锡的贮备液 (1000 mg·dm⁻³) 配于 10% HCl 溶液中, 丁基锡贮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%): SIGMA 公司 NaBH₄ 配于 1% NaOH 溶液中, 用 La(NO₃)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。

4. 用离子交换液相色谱分离-氢化发生原子吸收光谱法检测一丁基锡化合物、二丁基锡化合物和三丁基锡化合物^[106]

以柠檬酸、草酸和甲醇混合液作洗脱剂, 离子交换色谱分离 3 种丁基锡化合物, 然后在电热石英 T-型管中在线氢化发生和分解挥发性氢化物, 再以原子吸收光谱检测。检测限分别为: 一丁基锡 31 nmol/L, 二丁基锡 40 nmol/L, 三丁基锡 27 nmol/L, 标准曲线线性范围在 0.1~10 μmol/L 之间, 该法已应用于经固相萃取富集后的海水掺料样品中。

(1) 仪器装置 仪器装置包括 3 部分。

① LC 系统包括带有空气注射器 (100 μl 取样器) 的色谱 (Model 5000, Varian, Darmstadt) 和 PRP-X200 柱 (内径 250 mm × 4.1 mm) (Hamilton, Darmstadt)。离子交换剂为磺化聚合物 (苯乙烯-二乙烯苯聚合物, 交换容量为 35 μeq/g)。用低压混合色谱系统来优化洗脱液。

② 氢化发生器和分离器。在洗脱液中加入 0.1 mol/L HCl 混合后使用 Y 形连接器来降低 pH 值, 在通过混合试管 (内径 8.0 mm × 0.5 mm) 后, 加入 1% NaBH₄ 溶液到酸化的洗脱液中, 试剂用蠕动泵 (MS4 Reglo 8-100, Ismatec, Wertheim) 来输送。

分离器基于 Burns et al. 的建议, 为避免疏水表面的亲脂化合物的吸附, 混合装置和分离器被装配成一个整体。由于物质反应非常迅速, 反应线缩短至 4 mm。混合物用氮气喷入分离器, 因此汽化通过一小液滴的大的表面积来优化。考虑到氢化物的高沸点, 分离器和石英管的连接管必须是耐高温而且非常短的 (内径 700mm × 4 mm)。

③ AAS 检测器。有机锡氢化物在电热过程中分解, 敞开的石英 T-形管 (内径 100 mm×10 mm) 要装在 AAS (Pye Unicam SP9, Philips, Kassel) 装置中。石英炉与有关文献报道相似, 耐火砖用绝热片 (5 mm) 缠绕, 信号通过积分仪 (Model C-R3A, Shimadzu, Duisburg) 记录。

(2) 试剂 所有试剂 (除有特别说明外) 都为分析纯 (Merck, Darmstadt)。

该洗脱液 [柠檬酸, 草酸和 LiOH (LAB, 98%)] 溶解于 500 ml 蒸馏过的甲醇中, 溶液通过 0.45 μm 滤膜 (Sartorius, Gottingen) 过滤, 浓盐酸稀释到 0.1 mol/L。还原剂用 10 g NaBH_4 溶解于 1L KOH 溶液 (2 g/L) 中, 然后用 0.45 μm 滤膜过滤。

标准有机锡化合物贮备液是将有机锡物质溶解于含有 0.01 mol/L 盐酸的甲醇中来配制, 可在室温和阴暗处存放几个月。标准溶液通过稀释标准贮备液来制备。

5. 离子交换色谱-感应耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 和荧光光谱法测定丁基锡离子形态^[107]

用 30% 的甲醇 (含有 5% 的乙酸和 0.05 mol/L 柠檬酸铵洗脱液), 离子交换色谱来分离一丁基锡离子、二丁基锡离子和三丁基锡离子。低的甲醇含量使得 ICP-MS 和胶束分光光度法检测更灵敏。进样 100 μl , 检测限 (TBT) 为 0.2 ng 和 1.5 ng。荧光光谱法用于检测封闭的由 BCR (community Bureau of reference (BCR) of the EC) 提供的经 ODS 柱体预富集后用甲醇-水-乙酸混合液 (80:17:3, V/V/V) 洗脱的水溶液中的 TBT, 相对标准偏差为 3%~7%。

(1) 仪器装置 色谱系统包括 LKB Model 2150 高压泵 (Bromma, Sweden), Rheodyne 7125 型样品注射器, 100 μl 进样环管和 Zorbax SCX250 mm×4.6 mm 内径, 10 μm 粒径的离子交换柱。荧光光谱检测器是装配有 12 μl 流动吸收池的 Perkin-Elmer LS-3 型的荧光计, 狭缝为 10 nm, 激发和发射波长分别为 408 nm 和 534 nm。检测器出口与 BBC Master 128 微型计算机连接。Shimadzu CR3A 积分仪用作定量分析。Gilson HP4 蠕动泵将柱后试剂输送到 PTFE (带有 T 形接头), 2 m×0.5 mm 内径 PTFE 反应线圈连接 T 形接头和检测器。激发和发射光谱用 Shimadzu RF-5000 荧光计检测。

将交叉流动雾化器与色谱柱出口相连接, 用 Perkin-Elmer 5000 型发射光谱仪在 303.41 nm 处进行 ICP-AES 检测。

用 VG 等离子体 Quad II 装置来进行 ICP-MS 检测。

(2) 试剂 所有试剂 (除特殊规定外) 都为分析纯, Milli-Q 水、TBT 乙酸盐由 BCR 提供, 贮备液 (1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 由 LC 级甲醇制备, 使用液通过每天稀释贮备液来制备, 桑色素由 sigma 提供, 0.1% 贮备液制备于甲醇中, Brij-35 [聚氧乙烯 (23), 十二烷醇] 为一种非离子表面活性剂, 从 Aldrich 获得, 制备成 10% 的水溶液。

色谱洗脱液必须每天制备, 洗脱液由用 Milli-Q 水制备的 0.05 mol/L 柠檬酸铵 (Merck), 5% (V/V) 乙酸 (Merck) 和 30% (V/V) 甲醇组成, 最后用 He 脱气 10 min, 使用 ODS Sep-pak 柱体 (Millipore) 预富集水溶液中的 TBT。

(3) 实验方法 预富集: 100 ml 水样用蠕动泵以 4 ml/min 速率输送到 ODS Sep-pak 柱上, 预富集 TBT。ODS 柱首先用 5 ml 甲醇和 5 ml 水调节, 用 5 ml 80% 甲醇和 3% 乙酸水溶液洗脱, 溶液直接进样定量。

色谱分离: 以制备于 Milli-Q 水中的 0.05 mol/L 柠檬酸铵、5% 乙酸和 30% 甲醇作洗脱液, 流速为 1 ml/min 来分离 MBT、DBT 和 TBT, 并能简单地改变 ICP-MS 检测达到好的灵敏度。

ICP-MS 检测：ICP-MS 检测条件见表 4-7。

表 4-7 ICP-MS 检测条件

正向功率/W	1800	辅助剂流速/L·min ⁻¹	0.5
反射功率/W	22	喷雾室	110 ml 双向流动水冷却
雾化器流速/L·min ⁻¹	0.65	质谱检测/a.m.u	120
冷却剂流速/L·min ⁻¹	14	停留时间/s	0.655

柱后反应和分光荧光检测：在 pH 值为 3.5 时，用 0.6% Brij-35 和 0.005% 桑色素来进行 TBT 检测，可获得更高的灵敏度。柱后衍生剂的流速为 1.5 ml/min，激发和发射波长分别为 408 nm 和 534 nm，可以为 TBT 检测提供更高的分析信号。

6. 苯芴酮分光光度法测定有机锡和无机锡^[108]

在 H₂SO₄ 介质中，锡与苯芴酮形成 1:2 的络合物，以比色法测定，有机锡通过硫酸-过硫酸铵转化为无机锡，同样测定总锡含量，然后以差减法得到有机锡的含量。该方法可测定 0.05~0.07 μg/ml 的锡，加入已知锡的回收率在 94%~106% 之间。

(1) 仪器与试剂 UV-3000 双光束双波长分光光度计（日本，岛津制作所）。

标准锡溶液：纯金属 0.1000 g 加 5 ml 浓硫酸，加热至冒烟溶解，用 20% 酒石酸 5 ml 和 0.5 mol/L 硫酸在 500 ml 容量瓶中稀释成 200 μg/ml 的锡溶液。此溶液用 0.5 mol/L 硫酸依次稀释至 10 μg/ml，1 μg/ml 工作液。

标准二丁基二氯化锡（M and T Chemicals Inc.）2 μg/ml。

抗坏血酸 5%，用前现配制。

乙二胺四乙酸二钠盐（EDTA）5%。

苯芴酮 0.3203 g（北京化学试剂厂），溶于含 4 ml（1+1）硫酸的无水乙醇中，并用无水乙醇稀释至 250 ml，配成 4×10^{-3} mol/L 的溶液，实验用 5×10^{-5} mol/L 苯芴酮以无水乙醇稀释之。

聚乙醇辛基醚（OP）2%（V/V）（北京化学试剂公司，化学纯）。

(2) 实验操作

① 无机锡测定。在 10 ml 容量瓶中依次加入 0~2.5 μg 标准锡溶液或含锡样品液、0.3 ml（1+1）H₂SO₄、2.5 ml 酒石酸、1 ml 抗坏血酸，摇匀，放置 1~2 min，于空白中加 0.5 ml EDTA 后各加 2 ml OP 和 0.5 ml 苯芴酮，以水稀释至刻度，放置 20 min 后于波长 508.0 nm、1 cm 液槽对试剂空白测其吸光度。由标准锡浓度对相应吸光度作校准曲线图，由样品吸光度对应校准曲线测得锡含量。

② 总有机锡测定。将适量有机锡溶液放入烧杯，加 0.3 ml（1+1）硫酸和 0.4 g 过硫酸铵，于低温电炉加热至溶液约 0.3 ml，将内容物转入 10 ml 容量瓶中，依次用 2.5 ml 酒石酸、1 ml 抗坏血酸洗涤烧杯内壁，合并内容物于容量瓶中，摇匀，如上操作，由有机锡量（以 Sn 计）对相应吸光度作有机锡校准曲线，样品中总有机锡由其吸光度对应的校准曲线测得（以 Sn 计）。

7. 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^[109]

在 pH=5 的 HAc-NaAc 缓冲液中加入 1 ml 浓度为 30 g/L 的硼氢化钾，一甲基锡（MMT）、二甲基锡（DMT）和三甲基锡（TMT）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。该方法的最低检出限

分别为--甲基锡 18 ng/L, 二甲基锡 12 ng/L, 三甲基锡 3 ng/L, 相对标准偏差小于 3%。可用于测定南极水样中的甲基锡形态, 加标回收率为 91%~106%。

(1) 试剂与仪器 MeSnCl₃ (97%), Me₂SnCl₂ (97%) 和 Me₃SnCl (99%) (美国 Aldrich 公司), 标准贮备液为 1.0 mg/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。

气相色谱仪: 安捷伦-6890 气相色谱仪及火焰光度检测器, 优化的 GC-FPD 工作参数见表 4-8。

表 4-8 GC-FPD 工作参数

色谱柱	色谱柱升温程序	载气	检测器 气体流速	检测器 温度
HP-1 石英毛细管柱, 内径 30 m × 250 μm, 液 膜厚度 0.25 μm	起始 50 ℃, 保持 2 min 后以 10 ℃ min ⁻¹ 的速率 升至 150 ℃, 并保持 3 min	高纯氮气, 20 ml· min ⁻¹	空 气, 70 ml· min ⁻¹ ; 氢 气, 60 ml· min ⁻¹	200 ℃

吹扫捕集装置: (荷兰 Chrompack 公司) 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 ℃, 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。吹扫捕集仪器参数见表 4-9。

表 4-9 吹捕集参数

温度	吹扫气体	吹扫时间	冷阱捕集温度	热解吸温度	反吹气流量	柱头温度
室温	氮气, 流量: 30 ml·min ⁻¹	12 min	-75 ℃	200 ℃, 1 min	30 ml·min ⁻¹	100 ℃

(2) 甲基锡的色谱分离 在最佳反应及仪器条件下, 在 15 ml 吹扫瓶内进行氢化反应, 吹扫捕集后热解吸进入色谱柱, 甲基锡得到有效的分离。

8. 巯基棉预富集、气相色谱-原子吸收联用技术测定水样中丁基锡化合物^[110]

采用巯基棉预富集, 0.1% 酚酮-苯溶液萃取有机锡, 分离出有机相, 以戊基格氏试剂衍生后, GC-AAS 系统中测定各种形态的丁基锡化合物。三丁基锡和二丁基锡的回收率为 92.5%~100.8%。

(1) 仪器与试剂。意大利 Fractorap2101 型气相色谱仪, 国产 WXY-402 型原子吸收分光光度计。GC-AAS 联用技术详见有关文献。

三丁基氯化锡 (TBTCI), 二丁基氯化锡 (DBTCI₂) 和--丁基氯化锡 (MBTCI₃) 由美国 Vertron 公司提供。均用无水乙醇配成 1000 μgSn/ml 贮备液, 于 4 ℃ 避光保存。使用前稀释至所需浓度。巯基棉的制备方法参照有关文献。

(2) 实验方法

① 吸附实验。称取 0.5 g 巯基棉, 剪碎后装填于内径 8 mm 的玻璃柱内。上方分液漏斗内装入 1 μgSn/ml 的丁基锡水溶液 20 ml, 以一定的速度滴入吸附柱内, 调节吸附柱内溶液流速, 使吸附柱内液面保持恒定。用 50 ml 比色管收集流出液, 待溶液流完后, 用洗耳球将残留在巯基棉中的溶液一并吹入出色管中。用 0.1% 酚酮-苯溶液萃取流出液中残留有机锡,

分离出有机相，用戊基格氏试剂衍生后，在 GC-AAS 系统中测定。

② 动力学曲线。准确称取 0.10 g 巯基棉于 250 ml 磨口锥形瓶中，加入蒸馏水 200 ml，加入 TBT 标准溶液使 $C_0 = 5.00 \mu\text{g Sn/ml}$ ，加塞后在 25 ℃ 下恒温振荡。在一定时间间隔取出水溶液 20 ml，测定 TBT 残留浓度。DBT、MBT 做同样处理，每个化合物做两个重复。

③ 吸附等温线。上述体系加入 TBT 标准溶液，使 $C_0 = 2.00 \mu\text{g Sn/ml}$ 、 $3.50 \mu\text{g Sn/ml}$ 、 $5.00 \mu\text{g Sn/ml}$ 、 $8.00 \mu\text{g Sn/ml}$ 、 $10.00 \mu\text{g Sn/ml}$ ，在 25 ℃ 条件下恒温振荡 12 h，测定水相残留 TBT 浓度。DBT、MBT 做同样处理，振荡时间分别为 DBT：12 h；MBT：24 h。

④ 解吸方法

a. 浸泡萃取：30 ml 6 mol/L 盐酸-饱和氯化钠溶液和 10 ml 0.1 % 酚酮-苯溶液体系中加入已吸附丁基锡的巯基棉，剧烈振荡 400 次，静置 1h 后离心，取出有机层，对其进行衍生测定。

b. 淋洗萃取：用 0.2 mol/L 盐酸-饱和氯化钠溶液 30 ml，以 0.5 ml/min 的流速对已吸附丁基锡的巯基棉进行柱上淋洗，收集淋洗液，萃取后衍生测定。

七、锗的化学形态分析

(一) 锗的形态及其毒性

锗 (Ge) 是准金属元素，位居元素周期表 IV 族。当前国内外对锗的研究主要集中在有机锗化合物，对有机锗的毒性，目前有两种意见：一种是有机锗无任何毒性，安全可服，因而认为它是“21 世纪救世锗 (主)”，具有滋补强身，增强人体免疫功能、延缓衰老。另一种意见是长期过量服用有机锗，有一定的毒性，并引证了日本、美国、法国、德国、英国及世界卫生组织以及中国的大量毒理和临床资料，表明有机锗具有一定的毒性。据此，而提醒人们注意“饮食中锗的毒性”。张树功^[111]对各类有机锗化合物的毒性作了详细的报道，得出了以下几点结论：(a) 各类有机锗化合物都属于低毒化合物；(b) 不同类型和不同用药途径的毒性剂量有较大差异；(c) 与锗原子联结的有机基团的数目和结构对毒性有很大影响；(d) 锗化合物的慢性毒性可能与部分有机锗在体内代谢分解为无机锗损害肾功能有关。在众多的有机锗化合物中，目前应用最多的是 β -羧基锗倍半氧化物 (锗-132)，其毒性较低。锗中毒通常认为是无机锗中毒。因此，分析样品中有机锗和无机锗的含量对于研究锗的毒性问题是十分重要的。

(二) 锗的形态分析方法

1. 光度法测定有机锗制品中的有机锗和无机锗^[112]

利用有机锗不能与苯茚酮反应生成有色物，试样消解后，使有机锗转变为无机锗后用分光光度法测定锗的总量；而无机锗则通过蒸馏的方法分离出来和苯茚酮反应，用分光光度法测定，然后用差减法求得有机锗的含量。

(1) 主要仪器和试剂

① 分光光度计；全玻璃标准磨口 (14 号) 蒸馏装置；

② 锗标准溶液：高纯锗粉 100.0 mg，加入去离子水 10 ml，氢氧化钠 1 g，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 6 mol/L 硫酸溶液中和并少少许过量，在 100 ml 容量瓶中定容，浓度为 1.000 mg/ml。用 0.1 mol/L 硫酸溶液或盐酸溶液稀释为 10.0 $\mu\text{g/ml}$ ，用于日常工作。

③ 苯茚酮 0.03 % 试剂溶液：称取苯茚酮 30 mg，加入 85 ml 95 % 酒精溶液和 5 ml (1 + 6) 硫酸溶液，微热搅拌使之溶解，加酒精至 100 ml。

④ 动物胶 0.5% 溶液：1 g 动物胶溶于 200 ml 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。

(2) 光度法测定步骤 25 ml 容量瓶系列，加入锗 0~20 μg，各加动物胶溶液 2.5 ml、浓盐酸 2.5 ml，加去离子水至 15 ml，最后加入苯芴酮溶液 8.0 ml，用去离子水定容。容量瓶放在 25~30 ℃ 水浴中温热半小时（室温在 25~30 ℃ 时不必水浴）。以空白为参比，在波长 505 nm 处测定吸光度。

(3) 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：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 1 ml，冷却；加入 1 ml 浓硫酸，加热至硫酸分解冒白烟，以确保赶尽硝酸；消解物用于进一步作光度法测定。

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 6 mol/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作光度法测定。

(4) 制品中无机锗的蒸馏分离 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作光度法测定。

用于测定制品中无机锗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. 光度法测定大蒜中的有机锗和无机锗^[113]

以溴化十六烷基三甲基铵 (CTMAB) 为增溶剂，在酸性条件下使锗-苯芴酮络合物稳定地保持在水相中，然后在 505 nm 处进行分光光度测定。

(1) 主要试剂和仪器 大蒜：贵州省有代表性地区采集的成熟大蒜、锗粉、光谱纯。

锗标准液 I (1 mg/ml) 取 0.1000 g 锗粉置于 100 ml 烧杯中，加 5 ml 25% NH₄OH，加 4 ml 30% H₂O₂，水浴上加热，搅拌使溶解，继续加热蒸发至近干，再加 4 ml 30% H₂O₂，搅拌加热蒸发至干。残渣呈白色 (GeO₂)，加 7 ml 1 mol/L NaOH，加热溶解后，用稀盐酸微酸化，蒸馏水定容至 100 ml。

锗标准液 II (10×10⁻⁶) 取 1 ml 锗标准液 I，用蒸馏水定容至 100 ml。

2% 明胶溶液。

0.2% CTMAB 溶液。

0.04% 苯芴酮溶液 取 0.1000 g 苯芴酮溶于含有 55 ml 8 mol/L HCl 和 200 ml 无水乙醇中，不断搅拌使之溶解，滤去不溶物，贮于棕色瓶中。

0.2 mol/L 醋酸-醋酸钠缓冲溶液，pH 值 4~5。

721 型分光光度计

(2) 测定方法

① 锗标准曲线的制作。取 6 只 50 ml 容量瓶，依次按表 4-10 添加试剂，每加一种试剂后，都摇晃均匀，显色 1 h 后，在 3 h 内于 505 nm 波长下进行测定，根据表中锗浓度与吸光度绘制标准曲线。

表 4-10 不同锗浓度的吸光度

试 剂	瓶 号					
	0	1	2	3	4	5
锗标准液 II /ml	0.0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
蒸馏水/ml	5.0	4.5	4.0	3.0	2.0	1.0
2%明胶/ml	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
0.2% CTMAB/ml	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
0.04% 苯芴酮/ml	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
HAc-NaAc 缓冲液/ml 水定容至 50 ml	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
A_{510}	0	0.110	0.230	0.460	0.655	0.880
Ge 浓度 $\times 10^{-6}$	0	5	10	20	30	40

② 总锗含量测定。有机锗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，本实验采用湿式灰化法，将大蒜可食部在 70~80℃ 下干燥，新鲜成熟大蒜的含水量平均在 68.8% 左右，即 3.2 g 成熟新鲜大蒜可得 1 g 干燥大蒜，用粉碎机粉碎待用。取蒜粉 0.1000 g，加 3 ml 浓硫酸小火煮至近干，植物碳化，植物中的锗生成 $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$ ，加 12 ml 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 溶液调至碱性。小火煮沸 5 min，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 25 ml，取 3 ml 进行同标准液一样的测定。由标准曲线查得锗含量 B，由此计算出鲜品中总锗含量，计算式为： $B / \left(\frac{0.1 \times 3}{25} \times 3.2 \right)$ 。

③ 无机锗含量测定。取 1.0000 g 蒜粉加 50 ml 蒸馏水，小火微沸 30 min，抽滤得液体，定容至 25 ml，取 3 ml 进行同标准液一样的测定。由标准曲线查得锗含量 D，由此计算出鲜品中无机锗含量，计算式： $D / \left(\frac{0.1 \times 3}{25} \times 3.2 \right)$ 。

3. 苯芴酮分光光度法测定有机锗 (Ge-132) 中微量无机锗 Ge (IV)^[14]

在 9 mol/L 盐酸介质中，用四氯化碳萃取，使无机锗 Ge (IV) 与其主体有机锗及其他杂质元素分离，用水反萃取，于 1~1.5 mol/L 盐酸溶液中，在十六烷基三甲基溴化铵存在下，苯芴酮与 Ge (IV) 形成橙红色不溶性络合物，于波长 510 nm 处测定其吸光度，获得满意的结果。

(1) 仪器 国产 722 型分光光度计。

(2) 试剂 盐酸，浓度 9 mol/L，相对密度为 1.19。氢氧化钠 10%。

四氯化碳，分析纯。十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB)，1% 加热溶解、过滤备用。

苯芴酮：0.03% 称取 0.15 g 苯芴酮于 250 ml 烧杯中，倒入 200 ml 无水乙醇，滴加入 2 ml 盐酸 (1+6) 溶解，放置 1 天，滤入 500 ml 容量瓶中，以无水乙醇定容。

锗标准溶液 A：称 0.144 g 经 105℃ 左右烘 1 h 后冷却的二氧化锗 (>99.9%) 于 100 ml 烧杯中，加入 10% 氢氧化钠 200 ml 和适量水，完全溶解后移入 1 L 容量瓶中，用硫酸 (1+1) 中和至酸性过量 1 ml，以水定容，则该溶液浓度为 100 mg/L。

锗标准溶液 B：移取 10 ml 锗标准溶液 A 于 1 L 容量瓶中，以水定容，该溶液浓度为 1 mg/L。

(3) 实验方法 称取 0.5 mg 试样于 100 ml 烧杯中，加入 20 ml 水、5 ml 10% 氢氧化钠溶液，搅拌至完全溶解，移入 50 ml 容量瓶中，以水定容待用。

移取 1.000 ml 或 2.00 ml 试样溶液于 125 ml 分液漏斗中, 加水使体积为 15 ml 左右, 加入盐酸 (相对密度 1.19) 45 ml, 混匀。冷却后, 加入 20 ml 四氯化碳, 振荡 3 min, 静止分层。有机相放入另一分液漏斗中, 弃去水相。有机相加入 15 ml 9 mol/L 盐酸洗涤液振荡 2 min, 静止分层。有机相再放入另一分液漏斗中, 弃去水相。有机相加入 20 ml 水反萃取, 振荡 3 min, 静止分层, 弃去有机相。水相放入 50 ml 带塞比色管或 50 ml 容量瓶中, 加入 5 ml 醋酸 (相对密度 1.19), 1% CTMAB 5 ml, 0.03% 苯芴酮 5 ml, 以水定容, 混匀。放置 30 min 后于波长 510 nm 处, 以试样空白作参比, 2cm 比色皿测定其吸光度。

标准工作曲线的绘制: 于一组 125 ml 分液漏斗中, 依次加入 0 ml、1 ml、2 ml、3 ml、4 ml、5 ml 锗标准溶液 B, 按实验方法, 做出其标准工作曲线。

计算:

$$Ge = \frac{M \times 10^{-6}}{G} \times 100$$

式中, M 为根据吸光度从标准工作曲线上查出的 $Ge(IV)$ 含量, μg ; G 为试样取样量, g 。

4. 分光光度法测定饮料食品中 $Ge-132$ 和 Ge^{4+} 的含量^[115]

在 0.01 mol/L CTAB 体系中, 以 F^- 为掩蔽剂、苯芴酮显色, 在波长 550 nm 处用分光光度法测定饮料食品中 $Ge-132$ 含量。最低检测限为 0.054 $\mu g/ml$, 线性范围为 0.54~27.14 $\mu g/ml$, 回收率 96.3%~101.5%; 再用盐酸酸化该体系, 在波长 507 nm 处直接测定 Ge^{4+} , $Ge-132$ 基本不干扰。该法最低检测限为 0.021 $\mu g/ml$, 线性范围 1.0~21.0 $\mu g/ml$, 回收率 95.8%~102.8%。

(1) 仪器与试剂 仪器: Beckman DU-7 分光光度计; 试剂: $Ge-132$ (广州军区药检所提供), 含量 99.8%, GeO_2 , 光谱纯 (北京化工厂制); 苯芴酮、CTAB、 $KF \cdot 2H_2O$ 等所用试剂均为 A.R. 级, 水为蒸馏水。

(2) 试液配制

① $Ge-132$ 标准液。称取 105 $^{\circ}C$ 干燥至恒重的 $Ge-132$ 0.3393 g, 溶于 400 ml, 移至 1000 ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 得 0.3393 mg/ml 标准液, 贮冰箱中。

② GeO_2 标准液。称取 105 $^{\circ}C$ 干燥至恒重的 GeO_2 0.1046 g, 加 2 粒 NaOH 用 100 ml 水微热便溶解, 冷至室温, 用硫酸试液调至中性并过量 1.0 ml, 移至 1000 ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 得 0.1046 mg/ml 标准液, 贮冰箱中。

③ 苯芴酮显色液。称取 0.3003 g 苯芴酮, 溶于 500 ml 无水乙醇, 加硫酸溶液 (1+6) 50 ml, 移至 1000 ml 容量瓶中用无水乙醇稀释至刻度, 静置 24 h, 过滤得显色液 (约 1.0×10^{-4} mol/L)。

④ CTAB 溶液。称取 CTAB 3.6440 g, 溶于 400 ml 水, 移至 1000 ml 容量瓶中用水稀释至刻度, 得 0.01 mol/L 溶液。

⑤ KF 溶液。称取 30.12 g $KF \cdot 2H_2O$, 用 50 ml 水微热使溶解, 冷至室温, 移至 100 ml 容量瓶中用水稀释至刻度, 约得 3.2 mol/L 溶液。

(3) 测定步骤

① $Ge-132$ 回收率测定。按生产厂配方, 准确加入 $Ge-132$ 标准液 25.0 ml, 照样品预处理方法处理后, 分别量取 4.0 ml、6.0 ml 和 8.0 ml, 置 25 ml 容量瓶中, 加 KF 溶液 2.5 ml 及 CTAB 溶液 10 ml, 摇匀, 加苯芴酮显色液 1.5 ml, 用 CTAB 溶液稀释至刻度, 摇匀, 放

置 20 min。置 1 cm 吸收池中，以试剂为空白，加盖放置 2 min，在波长 550 nm 处测定吸光度。

② GeO_2 (Ge^{4+}) 回收测定。按配方，准确加入 GeO_2 标准液 50.0 ml，照样品预处理方法处理后，分别量取 4.0 ml、6.0 ml 和 8.0 ml 置 25 ml 容量瓶中，加 CTAB 溶液 10 ml，5 mol/L 盐酸溶液 4.0 ml，摇匀，加苯芴酮显色液 1.0 ml，用 CTAB 溶液稀释至刻度，摇匀，放置 20 min。置 1 cm 吸收池中，以试剂为空白，加盖放置 2 min，在波长 507 nm 处测定吸收度。

5. 有机萃取分离分光光度法测定 Ge-132 产品中无机锗的含量^[116]

用四氯化碳两次萃取使产品中的无机锗与 Ge-132 分离，然后以分光光度法测定产品中的无机锗量。该方法检出限为 0.0004%，变异系数为 7.5%，回收率为 86%~109%。

(1) 仪器与试剂 PM-7 分光光度计；锗标准溶液：准确称取 1.4408 g GeO_2 （光谱纯）用水润湿，滴加饱和氢氧化钠溶解完全，移入 1000 ml 容量瓶中，以水定容，摇匀（此液 1 ml = 1 mg Ge），分取此液以稀硫酸（1+99）酸化稀释，配制 1 ml = 10 μg Ge 的工作液；0.04% 苯芴酮乙醇溶液；0.25% PVA（聚合度 1000~1200）水溶液。

(2) 试验方法 分别取不同量 Ge 于一系列 50 ml 容量瓶中，加入 5 ml 0.25% PVA 溶液、再准确加入 4.0 ml 苯芴酮溶液，以水定容，摇匀，放置半小时，于厚度 1 cm 比色皿中，以试剂空白为参比，510 nm 波长下测定吸光度。

(3) 工作曲线的绘制 分别取 0 μg ，5 μg ，10 μg ，15 μg ，…，80 μg 锗标准液于系列 50 ml 容量瓶中其余操作 [同 (2)]，在 510 nm 波长下，用 1 cm 比色皿，以试剂空白为参比测定吸收值，绘制工作曲线。锗在 0~50 $\mu\text{g}/50$ ml 范围内工作曲线呈线性。

(4) 样品测定

称取 0.5000 g 样品于 200 ml 分液漏斗中，加 30 ml 20% 酒石酸，振荡 15 min，加浓盐酸 30 ml，边流水冷却边摇匀，冷至室温后放置 3 min，加 40 ml 四氯化碳振荡萃取 5 min，静置分层后，将有机相放入另一分液漏斗中。原液再加 40 ml 四氯化碳萃取 5 min，待静置分层，将两次有机相合并；弃去水相，加 50 ml 水于有机相中，振荡及萃取 3~5 min，弃去有机相，分取 25 ml 水相液于 50 ml 容量瓶中，以下操作同 (3)，并按下式计算无机锗含量。

$$W(\text{Ge})/10^{-2} = \frac{\gamma \times 10^{-6}}{m \times 25/50} \times 100$$

式中， γ 为在工作曲线上查得的微克数； m 为称取的试样质量。

6. 有机锗化合物的离子色谱法分析^[117]

以四硼酸钠溶液为淋洗液，硫酸溶液为再生液，梯度淋洗 3 种有机锗化合物均达到基线分离，检出限分别为 0.038 mg/L、0.035 mg/L 和 0.025 mg/L（以锗计）。该方法可用于保健口服液的测定，加标回收率为 95%~101%。

(1) 仪器和试剂 仪器：美国 Dionex 公司 DX-300 型离子色谱仪，IonPac AG4A-SC 保护柱，IonPac 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。

试剂：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%，广州军区后勤部药物研究所合成；有机锗 II、III（G2、G3）：纯度大于 99%，中科院长春应用化学研究所合成，3 种有机锗化合物均用水在 60~70℃ 条件下稍加热 1~2 min，冷却

后配制成浓度为 500 mg/L (以锗计) 的贮备液。

(2) 色谱条件 采用梯度淋洗的方法进行, 淋洗液 1 (E1) 为 1.5 mmol/L 四硼酸钠, 淋洗液 2 (E2) 为 10 mmol/L 四硼酸钠, 流速为 1.0 ml/min; 再生液为 50 mmol/L 硫酸,

表 4-11 梯度淋洗程序

时间/min	E1/%	E2/%
0	100	0
11.0	100	0
20.5	0	100
45.0	0	100
45.1	100	0

流速为 3.0 ml/min。梯度淋洗程序见表 4-11。

每次进样之间需平衡约 15 min, 进样量 110 μ l, 以保留时间定性, 峰面积定量。3 种化合物的浓度分别为 20 mg/L (G1)、20 mg/L (G2) 和 5 mg/L (G3)。

7. 化学抑制型离子排斥色谱法测定保健饮品中的无机锗与锗-132^[118]

在硫酸为淋洗液, KOH 为再生液的实验条件下, 无机锗和锗-132 均可实现完全的基线分离。该方法相对标准偏差为无机锗 0.83%, 锗-132 1.03%, 无机锗和锗-132 在浓度分别为 10~100 μ g/ml 和 5~100 μ g/ml 范围内呈良好线性关系, 检出限分别为 0.20 μ g/ml (无机锗) 和 0.081 μ g/ml (锗-132)。

(1) 仪器和试剂

① 仪器: 美国 Dionex 公司 DX-300 型离子色谱仪, HPICE-ASI 分离柱, AMMS-ICE 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。

② 试剂: 均为优级纯或分析纯, 水为两次去离子水。锗-132 (纯度 99.4%) 广州军区后勤部药物研究所合成; GeO_2 (光谱纯) 北京新华化学试剂厂生产。两种锗化合物均用水稍加热, 配制成浓度为 1 mg/ml (以锗计) 的贮备液。工作溶液用 0.2 mmol/L 的硫酸稀释配制。

(2) 色谱条件 淋洗液为 0.2 mmol/L 硫酸, 流速为 0.8 ml/min。再生液为 8.0 mmol/L 氢氧化钾, 流速为 2.0 ml/min。进样量 110 μ l, 以保留时间定性, 峰面积定量。

(3) 样品分析 将保健饮品在 400 r/min 条件下离心 10 min, 准确移取适当体积的上清液转入 25 ml 容量瓶中, 用 0.2 mmol/L 硫酸定容, 稀释液经 0.2 μ m Gel-man 微孔滤膜后进样测定。

8. 薄层色谱法测定游离锗 (IV) 及有机锗^[119]

采用硅胶 G 板薄层层析, 丙醇-氢氧化铵-水 (15:13:5) 为展开剂, 苯芴酮为显色剂来检测游离锗 (IV) 及有机锗, 两者的 R_f 值分别为 0.06 和 0.48。该方法最低检出量: 游离锗为 0.02 μ g (Ge); 有机锗为 40 μ g (Ge)。

(1) 药品与试剂 高纯二氧化锗 (GeO_2) 对照品 (纯度不小于 99.9999%, 云南会泽铅锌矿); 有机锗 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Ge}_2\text{O}_7$) 对照品 (含量 99.90%, 批号 890707-2, 广州军区后勤部药物研究所提供); 乙醇、盐酸 (优级纯); 丙醇、氢氧化铵、氢氧化钠 (分析纯); 苯芴酮 (三级, 北京化工厂); 氢氧化钠试液、稀盐酸试液, 照中国药典 1990 年版二部制备; 硅胶 G (薄层层析用, 批号 19781217, 青岛海洋化工厂); 铺板规格 10 cm $\times$ 20 cm, 厚度为 200 μ m, 300 μ m, 500 μ m。

(2) 试液配制

① 空白试液的配制: 取一 100 ml 量瓶, 加氢氧化钠试液 2 ml, 加水适量, 摇匀, 加稀盐酸试液 3 ml, 加水至刻度, 摇匀, 即得, 作试液①。

② 游离锗 (IV) 试液的配制: 精确称取经 105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥至恒重的高纯二氧化锗对照品 14.4 mg 置 100 ml 量瓶中, 加氢氧化钠试液 2 ml, 使其溶解, 加水适量, 摇匀, 加稀盐酸

试液 3 ml, 加水至刻度, 摇匀。精密量取 10 ml 置另一 100 ml 量瓶中, 加水至刻度, 摇匀, 即得 (每 1 ml 相当于 0.01 mg Ge), 作试液②。

③ 有机锗试液的配制: 精密称取经 105 °C 干燥至恒重的有机锗对照品 4.7 g 置 100 ml 量瓶中, 加氢氧化钠试液 4 ml 与水适量, 使其溶解 (必要时温热使溶解, 放冷至室温), 加稀盐酸试液 6 ml, 加水至刻度, 摇匀, 即得 (每 1 ml 相当于 20 mg Ge), 作试液③。

④ 有机锗有机破坏后试液的配制: 精密称取经 105 °C 干燥至恒重的有机锗对照品 23.4 mg 置 40 ml 瓷坩埚中, 缓缓炽灼至完全炭化, 放冷至室温, 加硫酸 0.5~1 ml 使湿润, 低温加热至硫酸蒸气除尽后, 在 700~800 °C 炽灼使完全灰化, 放冷至室温。加氢氧化钠试液 2 ml, 使其溶解, 并转移至 100 ml 量瓶中, 用水适量, 分次洗涤坩埚, 洗液并入量瓶中, 摇匀, 加稀盐酸试液 3 ml, 加水至刻度, 摇匀。精密量取 10 ml 置另一 100 ml 量瓶中, 加水至刻度, 摇匀, 即得 (每 1 ml 相当于 0.01 mg Ge), 作试液④。

⑤ 游离锗 (IV) 与有机锗混合试液的配制: 精密称取经 105 °C 干燥至恒重的高纯二氧化锗对照品 14.4 mg 及有机锗对照品 4.7 g 置 100 ml 量瓶中, 加氢氧化钠试液 4 ml 与水适量, 使其溶解 (必要时温热使溶解, 放冷至室温), 加稀盐酸试液 6 ml, 加水至刻度, 摇匀, 即得, 作试液⑤。

⑥ 苯芴酮显色液的配制: 取苯芴酮 30 mg, 加乙醇 80 ml, 加盐酸 6 ml, 使其溶解, 加乙醇至 100 ml, 摇匀, 即得。

(3) 实验方法

① 空白试液、游离锗 (IV) 试液、有机锗试液在薄层色谱上的展开显色试验及 R_f 值的确定: 照薄层色谱法 (中国药典 1990 年版二部附录 30 页) 试验, 吸取试液①、试液②、试液③各 10 μ l, 分别点于同一硅胶 G 薄层板上, 以丙醇-氢氧化铵-水 (15:13:5) 为展开剂, 展开后, 取出晾干, 再置 105 °C 干燥 10 min, 取出放冷至室温, 喷以苯芴酮显色液, 立即检测, 试液①无颜色反应; 试液②显一个橘红色斑点, 展开距离小, R_f 值约为 0.06; 试液③显一个橘红色斑点, 展开距离较大, R_f 约为 0.48。

② 游离锗 (IV) 试液、有机锗试液、有机锗有机破坏后试液、游离锗 (IV) 与有机锗混合试液在薄层色谱上的展开验证试验: 吸取试液②, 试液③, 试液④, 试液⑤各 10 μ l, 操作步骤同①。依法检视, 试液②与试液④各显一个斑点, 颜色橘红色, R_f 值相同 (约 0.06); 试液③显一个橘红色斑点, R_f 值约 0.48; 试液⑤显两个橘红色斑点, 一个 R_f 值约为 0.06, 另一个 R_f 值约 0.48。

9. 气相色谱-火焰光度法检测甲基锗化合物的形态^[120]

采用柱头进样装置和 HP-1 毛细管, 在最佳分离条件下, 3 种锗化合物可以在 7 min 内得到基线分离, 然后在火焰光度检测器上测定各种甲基锗化合物的含量。该方法操作简便, 仪器灵敏准确、最低检测限分别为: 一甲基锗 (MMGe) 100 pg、二甲基锗 (DMGe) 70 pg 和三甲基锗 (TMGe) 50 pg, 回收率依次为 86.6%、87.4% 和 96.2%。

(1) 仪器与试剂 试剂: 氯化甲基锗 CH_2GeCl_3 (MMGe): 质量分数 98%; $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ (DMGe), 质量分数 99%; $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ (TMGe), 质量分数 90%, 购于 Alfa 公司 (Karlsruhe, 德国)。其他试剂均为分析纯以上。

气相色谱仪: CP-9001 (Chrompack, 荷兰), 带 on-column 柱头进样装置, 并通入 300 ml/min 的空气作为冷却气以保持进样口温度为室温。测定由自行研制的表面发射火焰光度检测器完成, 检测器外壳为不锈钢体, 其中燃烧头由三根不锈钢细管 (内径分别为

0.5 mm, 2 mm, 4 mm) 同心焊制而成, 氢气, 空气和载气从外向内依次通入其中, 燃烧头外套一 6 mm 内径、70 mm 高的洁净的石英管。燃烧室通过一个内衬 10 mm 外径、150 mm 长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, 省去常用的冷却装置, 表 4-12 中列出了有机锗化合物的色谱分离与测定条件。

表 4-12 分离和测定有机锗的色谱条件

项 目	条 件
柱头进样装置冷却气体/(ml/min)	空气, 300 ml/min
熔融石英毛细管柱	2 m×0.32 mm
色谱柱	Hp 125 m×0.32 mm (内径), 毛细管柱 0.17 μ m Crosslinked methylsilicone
载气	高纯氮, 未经进一步纯化
柱前压/kPa	150
检测器温度/℃	220
检测器气体流速	空气, 140 ml/min; 氢气, 280 ml/min
色谱柱温度程序/℃	起始 50 ℃, 保持 1 min; 然后以 20 ℃/min 升至 220
进样体积/ μ l	1
光电倍增管	PF 1042
滤光片/nm	394
数据记录与处理系统	Chrompack PCI 5.0 及 PS-232C 接口

(2) 操作步骤 分别在 9 mol/L、6 mol/L 和 2 mol/L 的 HCl 介质中用己烷萃取一甲基锗 (MMGe)、二甲基锗 (DMGe) 和三甲基锗 (TMGe)。然后向 10 ml 反应瓶中加入含有 5~10 μ g MMGe、DMGe 和 TMGe 的己烷标准溶液 2 ml, 加入 1 ml 2 mol/L 戊基林试剂 (Pe.MgBr), 轻轻摇动反应瓶, 放置 10 min 后, 向反应瓶中加入 5 ml 0.5 mol/L 硫酸以消除多余的格氏试剂, 再用蒸馏水冲洗。两相分离后, 取出有机相, 用 25 m 长的 HP-1 毛细管柱, 在柱头进样和程序升温条件下, MMGe、DMGe 和 TMGe 可在 7 min 内达到基线分离, 然后分别用表面发射火焰光度检测器检测。

10. 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^[12]

在 6 mol/L 盐酸介质中, 用蒸馏法可将无机锗从有机锗制品中分离出来, 然后用 ICP 光谱法测定, 取 10 mg 样品。该方法可测定至 0.015% 无机锗, 相对标准偏差为 5%~9%。

(1) 仪器和试剂

① 蒸馏装置。由 14 号标准磨口的 25 ml 玻璃烧瓶、冷凝管、接液管等组成蒸馏装置。

② ICP 光谱仪。Jarrell Ash Atomscan 2000 型单道扫描等离子体光谱仪, 附属 2500 RF 型射频发生器, 27.12 MHz。

③ 锗标准溶液。称取高纯锗粉 0.1000 g, 加入 10 ml 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 中和并稍微过量, 用 1% 稀盐酸 (体积百分浓度, 下同) 定容至 100 ml, 标准溶液浓度为 $1.38 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (1.000 mg/ml)。用 1% HCl 稀释为 $2.65 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (20 μ g/ml), 用于日常工作中。

(2) 实验方法

① 无机锗的蒸馏分离。在蒸馏瓶中移入一定量的样品, 加水至 5.0 ml, 加入等体积 (5.0 ml) 分析纯浓盐酸, 使蒸馏物中盐酸浓度为 6 mol/L, 总体积约 10 ml, 接好装置, 在收集馏出物的 25 ml 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。

② ICP 光谱法测定。ICP 光源工作参数：工作气体为氩；冷却气 16 L/min；辅气 1 L/min，点火后切断；载气 0.7 L/min；正向功率 1.0 kW；气动雾化，溶液提升量 1.0 ml/min，由蠕动泵控制；分析线 Ge265.118 nm；观测高度为感应线圈上方 15 mm；积分时间 0.5 s；校准用的高标浓度为 $1.38 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (100 $\mu\text{g Ge/ml}$)。低标为 1.2 mol/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。

11. 氢化发生—原子荧光光谱法测定食品中无机锗与锗-132^[122]

在磷酸介质中，Ge-132 不与硼氢化物发生反应，从而可在不同条件下分别测定样品中的无机锗和总锗，然后利用差减法算出 Ge-132 的含量。

(1) 主要仪器和试剂 CX-250 型超声波清洗器（北京医疗设备二厂）；LD4-2 型离心机（北京医用离心机厂）。XDY-2A 型双道原子荧光光度计（北京地质仪器厂），锗空心阴极灯（北京真空电子技术研究所）负高压 41 V，原子仪器：温度 875 $^{\circ}\text{C}$ ，高度 8.5 mm，灯电流 80 mA，载气（Ar）流量 450 ml/min，屏蔽气流量 1 L/min，加液时间 8 s，读数时间 10 s，延迟时间 2 s。

β -羟乙基锗倍半氧化物 $[(\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{O}_3]$ 标准溶液：准确称取在 95 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 2.5 h 的锗-132（广州军区后勤部药物研究所合成）0.2338 g，加入适量水，稍加热溶解后，移入 100 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液每毫升相当于 1 mg 锗。进一步用水稀释，得到锗浓度为 500 ng/ml 的使用液。正辛醇（分析纯）。 KBH_4 溶液（8 g/L，2 g/L KOH 介质）。KOH 为优级纯，试验用水为二次石英亚沸蒸馏水，其他试剂为优级纯或分析纯。

(2) 实验方法 总锗含量见有关文献。

① 保健食品中无机锗的测定：移取保健食品或其稀释液 1.0~5.0 ml（如体积不足 5 ml 应加水补足至 5 ml）于 100 ml 容量瓶中，加 3 粒玻璃珠，5 ml 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 25 ml 容量瓶中，用水定容。同时做试剂空白试验。此时测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。

② 天然食品中无机锗的测定：称取干样 0.25 g 于 100 ml 具塞锥形瓶中，准确加入 6 ml 二次石英亚沸蒸馏水，在超声波清洗器中振荡混匀 0.5 h，静置过夜，将溶液转入 10 ml 试管中，在 2000~3000 r/min 条件下离心 10~15 min，准确移取上清液 3 ml，移入 25 ml 容量瓶中，加入 2.5 ml 硫酸、5 ml 磷酸、4 滴正辛醇，用水定容，同时作空白试验。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。

12. 示差脉冲极谱法测定 Ge-132 和 Ge (IV)^[123]

用示差脉冲极谱法，在 $\text{pH}=1.30$ H_2SO_4 和 3,4-二羟基苯甲醛（DHB）底液中，获得有机锗（Ge-132）和无机锗 Ge (IV) 两个配位吸附极谱波，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，从而可分别测定样品中 Ge-132 和 Ge (IV) 的含量。该方法可用于有机锗营养口服液的测定，结果满意。

(1) 仪器与试剂 PAR-370 电化学系统（EG&G. USA）；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 0.0850 g Ge-132（上海有机化学研究所），加水溶解，移至 250 mL 容量瓶中稀释至刻度，浓度为 1.002×10^{-3} mol/L。锗标准溶液：称取光谱纯金属锗粉末 0.1898 g，加水 5 ml 和 H_2O_2 5 ml，水浴加热，少许溶解再加 30 滴 1.0 mol/L NaOH 使锗完全溶解，然后用 4 mol/L HCl 中和并煮沸，冷却后移至 25 ml 容量瓶中用水稀释至刻度，锗浓度为 0.1045 mol/L，3,4-二羟基苯甲醛（DHB）溶液：称取 0.6907 g DHB，用少量乙醇溶解后，移至 100 ml 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 1.0 ml 1.8 mol/L H_2SO_4 ，2.5 ml 5.00×10^{-2} mol/L DHB，一定量的 Ge-132 和 Ge（IV）溶液于 25 ml 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 10 min 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 $E_{p1} = -0.47$ V， $E_{p2} = -0.62$ V（Vs·Ag/AgCl），脉冲振幅 50 mV，扫描速率 5 mV/s，起始电位 0.3 V，从 0.0 ~ -0.75 V。然后根据峰高进行定量。

八、铝的化学形态分析

（一）铝的化学形态及其毒性

铝是地球岩石和土壤矿物组成中丰量元素之一。在环境中铝的迁移转化规律，可利用性和对生物的毒性，一般不取决于总量，而与其存在形式或化学形态有关。土壤中溶出的活性铝是对生物毒性较大的无机单聚体铝，如 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 等。铝的形态随溶液酸度的变化而有所不同，对植物毒性也有差异。按照 Marion^[124] 等的程序，计算了不同 pH 溶液中 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 3 种形态单体铝的浓度和比例，得知，在 pH = 4.0 以下，溶液中的铝主要以 Al^{3+} 形态存在；在 pH = 4.0 以上时，随溶液 pH 值的上升， Al^{3+} 的含量下降， $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 的含量则升高；当 pH 值达到 6.5 时，铝几乎全部以 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 的形态存在。Paran 等报道 pH = 4.0 ~ 6.2 时，咖啡根长度与测得的 Al^{3+} 活度密切相关，而与其他单体铝活度关系不明显。Wright^[125] 等也发现 Al^{3+} 毒性较大。与此相反，Alva^[126] 等用大豆为材料进行实验，结果却表明大豆根生长的相对长度与 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 活度最为密切。刘厚田^[127] 等在研究重庆南山马尾松衰亡与铝的关系中也发现， Al^{3+} 对马尾松的毒性较 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 大。综合环境、毒理和医学的研究成果表明，虽然铝是非营养元素，但铝的某些化学形态对于藻类、鱼类甚至于人类都具有不同类型、不同程度的影响。生物毒性较大的化学形态是铝自由离子和无机单体，它们属于脂相可溶性形态，具有较强的被有机体摄入和吸收的能力，使得生物体内部渗透压平衡失控，从而表现出直接的伤害特征。相比之下，占据天然水体中铝的形态的大部分有机络合态铝的毒性却明显降低。另外，作为间接生理功能障碍的表现，水解聚合态铝和其他高分子结合态铝因分子量大，空间构型复杂而容易吸附，粘贴在鱼类的鳃部，阻塞其呼吸功能并可导致窒息。另据报道人体内具有强生化作用的形态主要是 Al^{3+} 、Al-柠檬酸盐、Al-磷酸盐形式。还有文献报道铝可能取代 ATP 中的 Mg 来抑制 ATP 的生理功能，与 DNA 及生物活性酶的生化反应之间也存在相关作用。研究表明，通过肠胃吸收的过量低分子中性络合物会导致毒性效应。

到目前为止，已有的研究主要集中在 pH 值 < 4.5 条件下单核铝的生物毒性，而关于多核铝的生理生化毒性研究较少，一般认为铝离子为铝的主要致毒形态，但也存在不同的观

点, 如 Parker^[128] 将铝的存在形态分为 Al_a 、 Al_b 、 Al_c ; 不仅 Al_a (如 Al^{3+}) 具有生物毒性, Al_b (如 Al_{13}) 等多聚物也对植物造成毒害。

(二) 铝的形态分析方法

1. Al-Ferron 逐时络合比色法和²⁷Al NMR 核磁共振法测定铝的水解聚合形态^[129]

将配好的 Al-Ferron 溶液在分光光度计上, 以 370 nm 波长逐时测定吸光度的变化, 通过时间 t 和吸光值 A 的变化, 制作工作曲线, 然后结合标准曲线, 求得 Al_a 、 Al_b 、 Al_c 三种形态的含量。

(1) PAC 的制备

① 微量滴碱法。取一定量 $AlCl_3$ 溶液, 采用 655 Dosimat 型微量滴定仪缓慢滴加 NaOH 溶液至预定的碱化度 (OH/Al), 滴定速率为 0.04 ml/min。

② 一次加碱法。取一定量 $AlCl_3$ 溶液一次性加入 NaOH 溶液至预定的碱化度 (OH/Al), 然后加热, 搅拌直至溶解, 所制的 PAC 溶液均熟化 24 h 后测定。

(2) Al-Ferron 逐时络合比色法

① 分加比色-缓冲液法。分别配制 0.2% Ferron, 0.01% 邻菲罗啉 [掩蔽 $Fe(III)$], 35% NaOAc, 10% $NH_2 \cdot OH \cdot HCl$ (内含一定量 1+1 浓 HCl) 等溶液, 测定时分取一定量的上述溶液按顺序投加。

② 合加比色-缓冲液法。一次配制 500 ml 混合缓冲液, 其中包括 250 ml 0.2% 的 Ferron (内含 0.01% 的邻菲罗啉), 100 ml 35% 的 NaOAc, 100 ml 10% 的 $NH_2 \cdot OH \cdot HCl$ (内含 4 ml 1+1 浓 HCl)。配好的混合液静置 4~5 天后使用, 最好在 1 个月内用完。测定时只需取一定量的混合比色-缓冲液即可。

③ ²⁷Al NMR 法。测试是在 FX90Q 的脉冲傅里叶变换核磁共振仪上进行, 共振频率为 23.31 MHz。PAC 样品管中插入一毛细管, 内装铝酸钠背景样, 其浓度与所测 PAC 浓度相近。采样累加次数视铝含量不等, 一般来说, Al 含量越低, 采样次数就越多。

测量方法分两种: 大管测量法, 即背景样与 PAC 样品分别注入 5 mm, 10 mm 口径管中; 小管测量法, 即背景样与 PAC 样品分别注入毛细管、5 mm 口径管中。

2. 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^[130]

PCV 络合比色法: 样品酸降解 24 h 后, 依次向样品中加入适量邻菲罗啉混合液、邻苯二酚紫溶液及缓冲溶液, 混合均匀并静置 4~10 min 后比色测定。

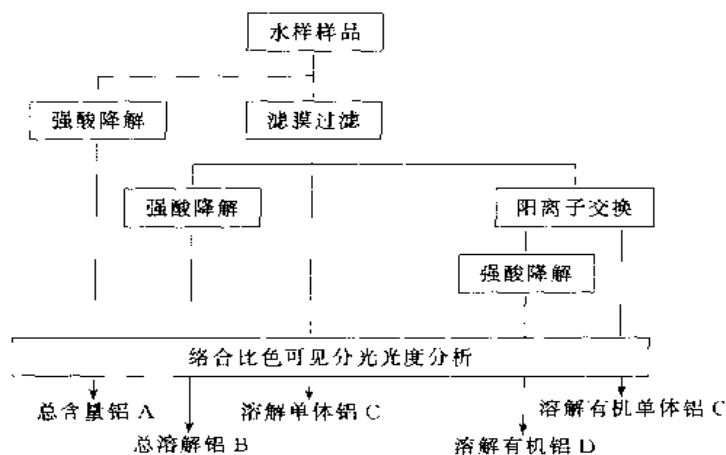
Ferron 逐时络合比色法: 按一定比例向样品中适量加入配制的一次性 Ferron 混合比色溶液, 并立刻开始逐时络合比色测定, 时间周期为 1~120 min。

(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% 邻菲罗啉-盐酸羟胺溶液, 30% 六次甲基四氨缓冲溶液, 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% 邻菲罗啉溶液、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 见图 4-7。



形态差减法：A—B（颗粒态铝）；B—C（聚合/胶体及强结合铝）；B—D（溶解无机铝）；C—E（溶解无机单体铝）。

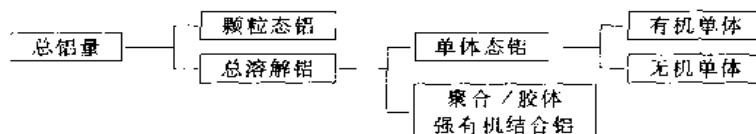


图 4-7 样品形态分离步骤流程图及主要化学形态分类

样品形态分离的步骤主要包括滤膜过滤（0.45 μm ），强酸降解，Amberlite IR-120 阳离子树脂交换。分离流程及主要化学形态分类参见图 4-6。

PCV 络合比色法：样品酸降解时间为 24 h，然后依次向样品中适量加入邻菲罗啉混合液、邻苯二酚紫溶液及缓冲溶液，混合均匀并静置 4~10 min 后比色测定；对于非酸解样品需将缓冲溶液与浓盐酸同时加入。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 1~120 min，铝的含量测定采用 Beckman DU-650 型扫描紫外可见光分光光度仪。

3. 流动注射光度分析法（FIA）测定活性铝的各种形态^[131]

以 4 种化学浸提液溶出和分离土壤中活性铝的各种形态，羊毛铬青 R 为显色剂，流动注射光度分析法（FIA）测定活性铝的各种形态，检出限为 0.05×10^{-6} ，线性范围 0~2 mg/L。

（1）仪器设备 5020FIA 分析仪，瑞典 Tecator 公司，5101 恒温器，瑞典 Tecator 公司。减压过滤装置，瑞典 Tecator 公司，PXJ-2 型离子活度计，江苏金坛电子仪器厂。康氏电动振荡器，北京通具城关医疗器械厂。

（2）试剂 本工作所用试剂均为分析纯，水为去离子水。

① 铝标准贮备液。准确称重 1.7594 g $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 用去离子水定量转移到 100 ml 容量瓶中，加 0.45 ml 65%~68% HNO_3 防止水解，用去离子水稀释至刻度，得 1000 mg/L Al^{3+} 标准贮备液。

② 铝标准工作液。取 1.00 ml 铝标准贮备液，加 0.45 ml 65%~68% HNO_3 ，置于 100 ml 容量瓶，用去离子水稀释至刻度，得 10 mg/L Al^{3+} 标准工作液。

③ 0.1 mol/L 抗坏血酸掩蔽剂

④ 载液。取 3.0 ml 98% HAc 和 2.0 g NaOH 颗粒溶于 500 ml 去离子水中，得 pH=6.0

的 0.1 mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液。

⑤ 显色剂。称取 0.050 g 羊毛铬菁 R (ECR) 紫红色粉末和 0.180 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTA) 表面活性剂, 用 0.1 mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液定容于 100 ml 容量瓶中, 得 1.0 mmol/L ECR + 5.0 mmol/L CTA 显色液。或只称取 ECR, 不加 CTA, 同法配制 1.0 mmol/L ECR 显色液 (用于测定 Al 含量高的样品)。

⑥ 土壤浸提液。0.1 mol/L KCl: 称取 74.6 g KCl 晶体, 用去离子水稀释至 1 L, 用稀 HCl 或稀 NaOH 调 pH 值至 5.5。0.1 mol/L NH_4Ac : 称取 77.1 g NH_4Ac 晶体溶于 1000 ml 容量瓶中, 用 HAc、氨水调 pH 值至 4.8。0.1 mol/L HCl 和 0.5 mol/L NaOH 按常法配制。

(3) 实验方法

① 土壤样品处理。捡去土壤样品中的杂物, 风干, 玻璃, 用玛瑙研钵磨细, 过 100 目筛。

② 土壤浸提。称取 1.0 g 磨细土样, 置于聚乙烯塑料瓶中, 加入 50 ml 浸提液在电动振荡器上振荡 30 min, 取下静置 5 min, 用微孔滤膜 (孔径 0.5 μm) 过滤, 收集在聚乙烯塑料瓶中, 得到 1 + 50 土壤浸提液。

③ 土壤 pH 值测定。称取 5.0 g 磨细土样, 加 25 ml KCl (pH 值 5.5 ~ 6.0), 剧烈振荡 5 min, 放置 5 min, 再振荡 3 ~ 5 min, 放置 30 min, 用 pH 计测定清液的 pH 值。

④ 条件实验。配制一定浓度铝标准溶液, 改变流速、反应管长、温度、测定波长中的一项, 固定其他条件, 根据输出信号大小选择信号最大时为最佳操作条件。

4. 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^[132]

以 8-羟基喹啉修饰的玻璃小珠或 Amerlite XAD-2 聚苯乙烯小球 (XAD-2) 的流动注射分析的在线预富集分离柱的填充物, 在不同的富集分离条件下, 样品中的无机态铝, 有机疏水铝和总铝可分别与 8-羟基喹啉快速络合, 然后分别用石墨炉原子吸收测定。

(1) 仪器与试剂 PE 4100 ZL 石墨炉原子吸收光谱仪和 PE FIAS 200 流动注射分析仪均为 Perkin-Elmer 德国分公司产品。HCl 灯电流 30 mA, 分析波长 309.3 nm, 狭缝宽度 0.7 nm, 灰化温度 1200 $^{\circ}\text{C}$, 原子化温度 2350 $^{\circ}\text{C}$ 。

8-Q-G 购自美国 Pierce 公司, 直接可用。XAD-2 树脂购自德国 Merck 公司, 研磨后取 80 ~ 120 目间的颗粒使用。所用的小柱为 P-E 公司提供的空柱, 自行填装所需的富集固定相, Al 标准溶液和色谱纯甲醇购自 Merck 公司; HNO_3 为亚沸重蒸 HNO_3 ; 实验用水 18 M Ω 超纯水。茶叶样品购自各地。

(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 0.30 g 样品于烧杯中, 加入 25 ml 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 5 min, 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 30.30 g 加瓶重。于是得 10 g/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 40 h。

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 3 次, 对 8-Q-G 体系, 每次进样消耗样品 0.5 ml, 洗提剂为 10% HNO_3 (V/V); 对于 XAD-2 体系, 每次进样耗样 1.0 ml, 洗提剂为甲醇。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 3 次。

5. 化学浸提,羊毛铬花菁 R 比色法测定土壤中活性铝的形态^[133]

用 KCl、NH₄Ac、HCl、NaOH 4 种化学浸提液将土壤中活性铝溶出,得到铝的各种化学形态,以羊毛铬花菁 R 比色法测定土壤浸提液中的活性铝形态,然后编制电脑程序,计算出土壤中活性铝溶出的形态百分率。

(1) 仪器设备和试剂 LASER 310 微处理机(香港产品);721 分光光度计(上海第三分析仪器厂);PXJ-2 型离子活度计(江苏金坛电子仪器厂);康氏电动振荡器(北京通县城关医疗器械厂);超滤器(环化所高分子膜研究室研制);微孔滤膜 孔径 0.15 μm 及 0.45 μm (上海医药工业研究院生产);Whatman 纤维素粉(特纯) 色层分析用(日本关东化学株式会社)。

铝标准贮备液 溶解 0.500 g 高纯金属铝于 25 ml 1 + 1 HCl 中,用去离子水稀释至 500 ml 容量瓶中,得 1.00 ml = 1.00 mg Al³⁺ 的标准贮备液。

铝标准工作液 取 0.25 ml 标准贮备液,置于 250 ml 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,得 1.00 ml = 1.00 μg Al³⁺ 的标准工作液。

贮存染料溶液 称取 100.0 mg 羊毛铬花菁 R,用去离子水稀释至 100.0 ml。

染料工作液 取 5.0 ml 贮存染料溶液至 50.0 ml 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度。

抗坏血酸(0.1%)称取 0.1 g 抗坏血酸,置于 100.0 ml 容量瓶中,用 0.01 mol/L H₂SO₄ 稀释至刻度,此溶液用时现配。

缓冲液 称取 136 g NaAc·3H₂O,用去离子水溶解,再加 40 ml 1 mol/L HAc,最后用去离子水稀释至 1L,此缓冲液的 pH 值为 6。

土壤活性铝浸提液的配制

① KCl(1 mol/L, pH 值 5.5): 称 74.6 g KCl(A.R.),用去离子水稀释至 1 L。

② NH₄Ac(1 mol/L, pH 值 4.8): 取 29 ml 冰醋酸(A.R.)于 500 ml 容量瓶中,加入去离子水约 200 ml,用分液漏斗滴加 35 ml 浓氨水(特纯),并用去离子水稀释至刻度,混匀此溶液,并注入 1 L 容量瓶中,用 1 mol/L HAc 调节溶液 pH 值为 4.8 (约需 500 ml 1 mol/L HAc)。

③ HCl (1 mol/L): 取 84.0 ml 浓盐酸 (A. R.),用去离子水稀释至 1 L。

④ NaOH (0.5 mol/L): 称取 20 g NaOH (G. R.),用去离子水稀释至 1 L。

(2) 实验操作 羊毛铬花菁 R 比色法 于 25 ml 容量瓶中,加入 10 ml 去离子水及铝标准 (0 μg 、0.5 μg 、1.0 μg 、1.5 μg 、2.0 μg 、2.5 μg 、3.0 μg Al³⁺),再加 0.5 ml 抗坏血酸(0.1%),摇匀,放置数分钟,加入 5.0 ml 缓冲液,摇匀,加 2.5 ml 染料工作液,用去离子水稀释至刻度,5~15 min 后比色 (535 μm , 3 cm 比色皿,试剂空白参比)。2 h 内比色完毕,得标准曲线。

土壤活性铝的浸提方法 称 2 g 土壤于 150 ml 塑料瓶中,分别用 100 ml 4 种浸提液浸取,在振荡器上振荡 30 min (室温),放置 30 min 后,先用中速定量滤纸滤出清液,再用微孔滤膜过滤,于塑料瓶中保存,供比色分析用,此为静态浸提(平衡浸提)。

也可称 5 g 土壤,与 2 g 纤维素粉混匀,装 $\phi 2 \sim 3$ cm 的硬质玻璃柱中,用 100 ml 浸提液淋洗,2 h 内淋毕,淋出液通过微孔滤膜,供比色分析用,此为动态浸提,除特别注明外,本文均采用静态浸提。

土壤处理及 pH 值测定 采集不同层次各类土壤样品,捡去根皮等杂物,35 $^{\circ}\text{C}$ 风干,锤碎,玛瑙研钵磨至小于 100 目,过筛。称取此土壤 5.0~10.0 g,用 1 mol/L KCl 25 ml 浸提 0.5 h 以上,中速滤纸过滤,测 pH 值。比较了不同比例土壤浸提液(土:水为 1:2.5、1:5、1:7.5、1:10),一般以 5 g 土壤与 25 ml 浸提液(1:5)为宜。

6. 连续提取, 羊毛铬花菁 R 比色法测定土壤中铝的溶出形态^[134]

用 KCl、NH₄Ac、HCl 和 NaOH 4 种化学浸提液来溶出土壤中铝形态, 溶出的铝形态用羊毛铬花菁 R 比色法测定。4 种提取液中铝的回收率在 93%~98% 之间。

(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 1 mol/L KCl 提取。取 0.200 g 土壤于离心管中, 加入 10.0 ml 浸提液, 在康氏振荡器上振摇 30 min 后以 5000 r/min 离心分离 15 min, 倾出上清液, 用去离子水洗涤残渣。

② 1 mol/L NH₄Ac 提取。取①中残渣, 用 10.0 ml 浸提液, 振摇后离心分离, 倾出清液, 洗涤残渣。

③ 1 mol/L HCl 提取。取②中残渣, 用 10.0 ml 浸提液, 振摇后离心分离, 倾出清液, 洗涤残渣。

④ 0.5 mol/L NaOH 提取。取③中残渣, 用 10.0 ml 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 0.050 g 羊毛铬花菁 R (ECR) 粉末和 0.180 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTA) 表面活性剂, 用 0.1 mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液定溶于 100 ml 容量瓶中, 得 1.0 mmol/L ECR + 5.0 mmol/L CTA 显色液, 或只取 ECR, 同法配制 1.0 mmol/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 0.050 g 抗坏血酸, 置于 50 ml 容量瓶中, 用 0.01 mol/L H₂SO₄ 稀释至刻度。此溶液用时配制。

③ 缓冲液。称取 68 g NaAc·3H₂O, 用去离子水溶解, 再加 20 ml 1 mol/L HAc, 最后用去离子水稀释至 500 ml。此溶液的 pH 值为 6。

④ ECR-CTA 比色法。于 25 ml 容量瓶中加入 10 ml 去离子水及铝标准溶液 (0 μg, 0.5 μg, 1.0 μg, 1.5 μg, 2.0 μg, 2.5 μg Al³⁺), 加入 0.5 ml 抗坏血酸 (0.1%), 摇匀, 放置数分钟后, 加入 5.0 ml 缓冲液, 摇匀, 再加入 2.5 ml 显色液, 用去离子水稀释至刻度, 约 15 min 后于 582 nm, 1 cm 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 1 mol/L KCl, 1 mol/L NH₄Ac 提取液分离后, 取 5.00 ml 提取液置于 50 ml 容量瓶内加水至刻度。1 mol/L HCl, 0.5 mol/L NaOH 提取液分离后, 取 2.00 ml 提取液, 加水至约 35 ml, 分别用 0.5 mol/L NaOH, 1 mol/L HCl 调节 pH 值约 3 左右, 转至 50 ml 容量瓶内, 用水稀释至刻度。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。

7. 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^[135]

采用氯仿萃取两次, 然后以 8-羟基喹啉荧光法测定水样中的总单核铝和酸溶态铝的含量。该法具有取样量小、检测快捷、灵敏度高、重现性好等特点, 适合于天然水中的总单核铝和酸溶态铝的分析。

(1) 仪器与试剂

LS-50B 型发光光度计 (美国 Perkin Elmer 公司); Varian AA-475 原子吸收光谱仪, CTA-95 石墨管 (美国 Varian 公司); Beckman 900 型 TOC 碳素分析仪 (美国 Beckman 公司); Orion-1 型 pH 计 (美国 Orion 公司); 0.45 μm 过滤膜。

10⁻² mol/L 铝贮备液, 存放于塑料瓶中, 实验时按需要进行稀释。醋酸铵 (0.2 mol/L

L)-氨水缓冲溶液 ($\text{pH} = 6.8$)。2% 8-HQ-HAc 溶液。0.1 mol/L 柠檬酸、草酸、酒石酸、NaF、EDTA、铁溶液。所用试剂均为分析纯, 实验用水为石英二次亚沸蒸馏水。

(2) 水样预处理 采集了 50 个地表水样, 为进行形态区分测定, 参照有关文献的水样预处理方法将每一水样均分为 4 份: (a) 原始水样 (水样 I 又分为两份, 一份酸化至 $\text{pH} = 1$ 用于测量总铝 $[\text{Al}_T]$ 、另一份用于直接测定总单核铝 $[\text{Al}_a]_I$); (b) 过滤未处理水样 (测 $[\text{Al}_a]_II$); (c) 酸消化过滤水样 (测 $[\text{Al}]_{\text{过滤III}}$): 在过滤水样中加入 1+1 HNO_3 , 调节 pH 值至 1, 消化 24 h; (d) 紫外酸消化过滤水样 (测 $[\text{Al}]_{\text{过滤IV}}$): 将水样 III 置于石英瓶中, 在 40 W 紫外灯下照射 12 h, 破坏水样中有机物质, 使被有机酸络合的那份铝释放出来。

(3) 实验步骤 总铝浓度 $[\text{Al}_T]$ 的测定: 对酸化至 $\text{pH} = 1$ 的原始水样分别采用 ICP/AES 法和 8-HQ-CL-MF 法进行测定。总单核铝浓度 $[\text{Al}_a]$ 的测定: 取水样 25 ml, 在其中依次加入 5 ml $\text{NH}_4\text{Ac}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲液 (1 mol/L, $\text{pH} = 6.8$), 2 ml 2% 8-HQ-1 mol/L 醋酸溶液, 然后以 6 mol/L 的氨水调节水相 pH 值至 8.5。用新蒸氯仿约 50 ml 萃取两次 (均 15 s), 萃取液经过滤至 50 ml 容量瓶中, 以氯仿稀释至刻度, 然后测荧光读数。 $\lambda_{\text{ex/em}} = 365/510 \text{ nm}$, 入射和出射狭缝宽度均为 5 nm, 以荧光强度对 Al-8-HQ 的浓度做工作曲线。

酸消化过滤水样 III 和紫外酸消化过滤水样 IV 中铝的测定: 在 25 ml 该水样中加入一定量的 6 mol/L 氨水, 调节水样 pH 接近中性。采用上述步骤分析检测。

滤渣中的铝测定: 将过滤后的滤膜在 2 mol/L 硝酸中酸化 2 h, 所得溶液用 GF/AAS 法测定。

8. 邻苯二酸紫-示波计时电位法测定天然水中不同形态铝^[136]

采用邻苯二酸紫-示波计时电位法分别在酸性 pH 值 5.0 和碱性 pH 值 8.4 条件下检测天然水中无机单核铝和总单核铝的浓度。并用该法测定了水样中的总铝, 有机单核铝和酸溶态铝。

(1) 仪器与试剂 仪器装置与试剂同有关文献一致。0.5 mol/L NaAc-HAc 缓冲液 (pH 值 5.0); 0.5 mol/L $\text{NH}_4\text{Ac}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pH 值 8.4) 缓冲液; 0.01 mol/L 邻苯二酸紫溶液 (上海第三试剂厂)。所用溶液均采用二次石英重蒸水配制, 所用试剂均为分析纯。

(2) 测定步骤 实验操作步骤同有关文献, 恒温 25 $^{\circ}\text{C}$, 采用标准加入法。天然水样采自各地河水, 湖水及池塘水。水样处理同有关文献: (a) 未过滤原始水样酸化 24 h ($\text{pH} = 1$) 用以测定 $[\text{Al}_T]$; (b) 过滤水样: 0.45 μm 滤膜过滤, 测定 $[\text{Al}_a]$ 及 $[\text{Al}_I]$ 。有机单核铝 $[\text{Al}_0] = [\text{Al}_a] - [\text{Al}_I]$, 酸溶态 $[\text{Al}_I] = [\text{Al}_T] - [\text{Al}_a]$ 。

(3) 天然水不同形态铝的分析测定 实验测定了 24 个水样, 分别在酸性 $\text{pH} = 5.0$ 和碱性 $\text{pH} = 8.4$ 时测定了水样中无机单核铝 $[\text{Al}_I]$ 和总单核铝 $[\text{Al}_0]$ 及 $[\text{Al}_0] = [\text{Al}_a] - [\text{Al}_I]$ 。并用该法在碱性下测定了总铝浓度 $[\text{Al}_T]$, 并由 $[\text{Al}_T] - [\text{Al}_a]$ 得到酸溶态铝浓度 $[\text{Al}_I]$ 。

9. 微型柱螯合离子交换色谱-电热原子吸收光谱法 (ETAAS) 测定环境水样中的铝形态^[137]

将 Chelex-100 树脂注入到微型柱中与蠕动泵相连。在分析前, 调节树脂柱的 pH 值与待分析样品平衡, 然后用泵将样品以 0.5 cm^3/min 的流速通过树脂柱。不稳定的铝单体形态被保留在树脂柱内, 用 5 cm^3 1 mol/L HCl 洗脱, ETAAS 检测, 检测限达 10^{-9} g/ml 。该方法已成功用于检测环境中各种水样的铝形态。

(1) 仪器装置 铝形态分离装置: 填充有 Chelex-100 螯合树脂的微型柱 (PE) 与蠕动泵 (Ismatec MS4 Reglo) 相连接, 在日产 Z-8270 偏振塞曼原子吸收光谱仪上用离线电热原子

吸收光谱法检测各种铝形态和总铝。用 Varian Cary Medel 16 分光光度计在 395 nm 波长检测经 8-羟基喹啉分离后铝的形态。用带有 ISFET 传感器的 Norell Unifet 微处理 pH 计检测样品中 pH 值。

(2) 试剂 Merck Suprapur 酸和二次石英蒸馏水用于样品和标准溶液的配制, 所有其他的化学试剂均为分析纯。

标准铝贮备液 ($1000 \mu\text{g Al}/\text{cm}^3$) 是将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{HNO}_3$ 制得 (Merck)。

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 贮备液与适量的配体以 3:1 比例混合配成柠檬酸铝和草酸铝络合物。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AlPO_4 , $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$ (NTA) 用来研究有机和无机配体对铝形态的影响, NaCl (Merck) 用来研究盐度对铝形态的影响; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 贮备液 ($1000 \mu\text{g}/\text{cm}^3$) 用来研究碱土金属离子的影响。聚乙二醇 $[\text{HO}(\text{H}_2\text{O}_4)_n\text{H}]$ 用来研究非离子型表面活性剂对铝形态的影响。

邻苯二甲酸氢钾 $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ (Merck) (10.2 g 溶解在 1 L 二次蒸馏水中), 缓冲溶液用适量的 HNO_3 或 KOH 调节 pH 值在 $3.0 \sim 6.5$ 范围内, 咪唑 $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ (Merck) (3.405 g 溶解在 1 L 二次蒸馏水中), 缓冲溶液用适当量的 HNO_3 调节 pH 值在 $6.5 \sim 8.0$ 范围内。

螯合树脂、Chelex-100、 Na^+ 型、 $100 \sim 200$ 目, 从 Bio-Rad 得到, 分析前将其转变为 H^+ 型。

乙酸丁酯 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$) (Merck)、8-羟基喹啉 ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$) 也被使用, 直径 25 mm 和 $0.45 \mu\text{m}$ 或 $0.1 \mu\text{m}$ 孔径的 Sartorius 硝酸纤维素滤膜用于过滤处理。

(3) 样品的制备和铝形态的分离与铝的检测 为避免外来铝的沾污, 所有实验室用器皿都是聚乙烯, 所有塑料容器用 $10\% \text{HNO}_3$ 浸泡 24 h , 使用前用二次蒸馏水清洗, 铝形态的分离与铝的检测在室温和 1000 级的清洁条件下进行。

合成标准溶液: 为研究铝形态在宽的 pH 值范围分布, 使用以下方法来配制标准溶液。缓冲液调节到所要求的 pH 值范围, 然后转移 95 cm^3 的缓冲液至 100 cm^3 聚乙烯容量瓶中, 再加入适当量的铝贮备液, 用缓冲液稀释至刻度线。样品立即用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 随后用 $0.10 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 铝形态的研究在标准溶液的滤液 ($0.1 \mu\text{m}$) 中进行。

环境水样: 样品贮存在 277 K 的封闭的聚乙烯瓶中, 在采样后 10 h 内分析。分析前用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 再用 $0.1 \mu\text{m}$ 滤膜过滤。过滤后的水样通过 ETAAS 检测总铝, 各种形态铝则使用微型柱螯合离子交换色谱-ETAAS 和 8-羟基喹啉分光光度计法测定。

(4) 微型柱螯合离子交换色谱-ETAAS 检测过程 使用微型柱离线 ETAAS 检测来替代以前的 Chelex-100 柱螯合离子交换色谱-ICP-AES 检测以获得低一个数量级的检测限。Chelex-100 (Na^+ 形式, $100 \sim 200$ 目) 转变为 H^+ 形式 (2 mol/L HCl)。树脂用水制成稀浆并用聚乙烯移液管转移到与蠕动泵连接的微型柱 (50 mm^3 体积) 中。分析前树脂柱用颗粒物样品分析的 pH 值的缓冲溶液平衡 (流速为 $1.0 \text{ cm}^3/\text{min}$), 然后, 取 $5 \sim 50 \text{ cm}^3$ 样品以流速为 $0.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ 通过树脂柱。不稳定的铝单体形态被保留在树脂上, 用 $5 \text{ cm}^3 1 \text{ mol/L}$ 的 HCl 以 $1.0 \text{ cm}^3/\text{min}$ 的流速洗脱到塑料杯中 (如必要, 可稀释), 再用 ETAAS 检测。用同样的方法来检测空白溶液。在 pH 值高于 5.0 时, 在用 1 mol/L HCl 洗脱前使用 $10 \text{ cm}^3 0.025 \text{ mol/L HCl}$ 来除去吸附在树脂柱上的 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 弃去洗脱液。进样 10 nm^3 到石墨池中, 在 309.3 nm 处用 ETAAS 检测。

(5) 8-羟基喹啉分光光度法 不稳定的单价铝形态用 James et al 报道的方法来检测。分

离在 100 cm^3 的密封玻璃试管中进行。加入 40 cm^3 样品, 5 cm^3 乙酸钠 (1 mol/L) 和 5 cm^3 混合试剂 (20% 盐酸羟胺 + 1% 8-羟基喹啉溶解于 2.5% 的冰醋酸中, 比例为 1:4, pH 值为 5.0)。然后振荡样品 15 s, 再加入 5 cm^3 乙酸丁酯, 立刻振荡 15 s, 水相和有机相分离后, 有机相中的铝形态用分光光度法在 395 nm 处检测。

参 考 文 献

- 1 许鸥泳, 曾灿星. 环境化学. 1982, 1 (5): 329~343
- 2 戴树桂. 上海环境科学. 1992, 11 (11): 20~27
- 3 袁东星, 王小如, 黄本立. 分析测试通报. 1992, 11 (4): 1~9
- 4 周天泽. 无机微量元素形态分析方法学简介. 分析试验室. 1991, 10 (3): 44~50
- 5 Huang Ganquan (黄淦泉), Qian Shabua (钱沙华), Shen Xiaodong (沈晓东). Journal of Tea. 1991, 17 (4): 17~20
- 6 戴树桂, 陈甫华, 王世相. 环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1987
- 7 Graeme E. Batley, Trace element speciation analytical methods and problems. CRC Press, INC., 1989
- 8 Agraz R. Copper speciation analysis using a chemically modified electrode Anal. Chim. Acta. 1993, 283 (1): 650~656
- 9 Ventry L. S., Ryan D. K., Gilbert T. R., A rapid fluorescence quenching method from determination equilibrium parameters for Copper (II) complexation by humic materials Microchem. J. 1991, 44 (2): 201~214
- 10 索有瑞, 黄雅丽. 氢化物无色散荧光法测定水中痕量镉 (II) 和镓 (V). 原子光谱学与光谱分析. 1992, 12 (2): 87~91
- 11 Jian W., McLeod C. W. Rapid sequential determination of inorganic mercury and methylmercury in natural waters by flow injection-cold vapour-atomic fluorescence spectrometry Talanta. 1992, 39 (11): 1537~1542
- 12 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
- 13 Girard L., Speciation of chromium (VI) and total chromium determination in welding dust samples by flow-injection analysis coupled to atomic absorption spectrometry Talanta. 1996, 43 (11): 1965~1974
- 14 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: 374~378
- 15 戴树桂, 陈甫华, 王世相等. 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
- 16 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. 1998, 26 (1): 893~897
- 17 冯新斌, 洪水, 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): 388~391
- 18 Puk R., Weber J. H., Determination of mercury (II), monomethylmercury cation, dimethylmercury and diethylmercury by hydride generation, cryogenic trapping and atomic and atomic absorption spectrometric detection, Anal. Chim. Acta. 1994, 292 (1): 175~183
- 19 Ernsteborg H., Sinemus H. W., Radziuk B., et al., Gas chromatography coupled with atomic absorption spectrometry a sensitive instrumentation for mercury speciation. Spectrochem. Acta. 1996, 51B (8): 829~837
- 20 何滨, 江桂斌, 胡立刚. 毛细管气相色谱与原子吸收联用测定水貂皮及其毛发中的有机汞. 分析化学. 1998, 26 (7): 850~853
- 21 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
- 22 黄卓尔. 水相乙基化 GC-AFS 测定环境及生物样品中甲基汞. 分析测试学报. 1998, 17 (1): 22~25
- 23 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
- 24 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联用测定不同形态汞. 分析化学. 1996, 21 (11): 1248~1252
- 25 Falter R., Schoeller H. F., Interfacing high-performance liquid chromatography and cold-vapour atomic absorption spectrometry with on-line UV irradiation for the determination of organic mercury compounds J Chromatogr A. 1994, 675 (1-2): 253~256
- 26 郭丽华. 浅谈土壤汞的存在形态及测定. 辽宁城乡环境科技. 1997, 17 (3): 68~70

- 27 刘品, 陆晓华, 郭欣等. 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
- 28 陈同斌. 土壤溶液中的砷及其与水稻生长效应的关系. 生态学报. 1996, 16 (2): 147~153
- 29 岑慧贤, 吴群河, 陈志澄等. 各形态和浓度砷对生菜生长的影响试验. 农业环境与发展. 1999, 16 (4): 26~28
- 30 A A Carbonell-Barrachina, F Burlo, E Lopez and F Martinez Sanchez, J Environ Sci Health. 1999, B34 (4), 561~679
- 31 戴开平, 李焰, 施文超. 阳离子交换树脂富集砷蒸气相色谱法测定二甲基砷酸. 环境化学. 1992, 11 (2): 63~67
- 32 蔡明向, 钱浩雯, 陈志澄. 氢化物发生-ICP-AES测定各种形态砷. 分析测试学报. 1989, 8 (2): 59~61
- 33 牛建军, 江炳武. 饮料中总砷的测定及其价态形态分析. 分析实验室. 1992, 11 (3): 5~7
- 34 索有瑞, 黄雅丽. 氢化物原子荧光光谱法测定水中痕量砷(III)和砷(V). 环境化学. 1990, 9 (1): 54~58
- 35 殷学锋, 徐光明, 谷雪等. 因子分析-氢化物发生原子吸收法分析砷的形态. 分析化学. 1999, 27 (7): 798~8210
- 36 郁建桢. 天然湖水表面微层砷形态分析. 环境化学. 1995, 16 (4): 61~64
- 37 Mingsheng Ma, X. Chris Le, 胡斌等. 高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光法测尿砷形态. 分析科学学报. 2000, 16 (2): 89~96
- 38 田肖丹, 庄峙厦, 陈宾等. 新型氢化物发生技术——可移动还原床氢化物发生器Ⅲ作为毛细管区带电泳-电感耦合等离子体发射光谱的接口用于砷的形态分析. 岩矿测试. 1998, 18 (3): 165~170
- 39 欧阳津, 时彦, 张新荣. 液相色谱分离-氢化物原子吸收测定血清中不同形态的有机砷化合物. 分析化学. 1999, 27 (10): 1151~1155
- 40 陈甫华, 卫红梅, 杨克建等. 离子色谱-氢化物发生-原子吸收法测定天然水中的砷形态. 分析化学. 1993, 21 (7): 761~764
- 41 朱岩, 朱利中, 陈苏晓等. 离子色谱测定三价砷和五价砷的研究. 环境化学. 1990, 9 (3): 72~76
- 42 郭春萍, 马雁林, 陈博等. 离子色谱法测定矿物药中溶性砷(III)和砷(V). 分析化学. 1997, 25 (4): 440~443
- 43 庞叔薇, 李淑芳. 环境样品中亚砷酸盐, 砷酸盐, 甲基砷酸和二甲基砷酸的测定. 分析化学. 1990, 18 (2): 146~149
- 44 刘志红, 杨秀环, 张展霞. 树脂快速静态分离-石墨炉原子吸收光谱法测定砷的形态化合物. 分析化学. 1994, 22 (5): 468~471
- 45 Tamio Maitani, Saclao Uchiyama and Yukio Saito., Hydride generation-flame atomic-absorption spectrometry as an arsenic detector for high performance liquid chromatography. J of Chromatogr. 1987, 391: 161~168
- 46 Rajah Atallah and David A. Kalman. On-line photo-oxidation for the determination of organoarsenic compounds by atomic absorption spectrometry with continuous arsine generation. Talanta. 1991, 38 (2): 167~173
- 47 Smillie R et al, Water Res. 1981, 15, 1
- 48 Aislabie J and Lontic M N, Mar Environ Res. 1980, 20, 221~232
- 49 史吉平, 董永华, 檀建新. 铬对小麦幼苗超氧化物歧化酶活性的影响. 河北农业大学学报. 1994, 17 (增刊): 62~65
- 50 林加涵, 林海宁, 黄志斌等. 铬对文昌鱼的毒性效应和生长的影响. 台湾海峡. 1998, 17 (2): 134~138
- 51 梁华, 何华焜. 分析化学. 1990, 18 (12): 1142~1144
- 52 李琳, 冯易君, 黄淦泉. 氢氧化铝共沉淀-浮选石墨炉原子吸收法测定水中铬(III)与铬(VI). 光谱学与光谱分析. 1998, 18 (3): 354~358
- 53 吴奇藩, 周丽华, 梁镰菱等. 离子色谱-火焰原子吸收光谱联用技术及其在分离测定Cr(III)和Cr(VI)的应用. 理化检验(化). 1991, 27 (4): 195~197
- 54 邓平建. 酶-碱消化, GFAAS法测定肉类食品中Cr(IV)和Cr(VI)的研究. 分析测试通报. 1988, 7 (3): 35~39
- 55 孔庆安, 吴奇藩, 林罗发等. 活性氧化铝富集火焰原子吸收法测定铬(III)和铬(VI). 分析测试学报. 1996, 15 (4): 74~76
- 56 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Cr(VI)/Cr(III). 分析科学学报. 1995, 11 (4): 32~35
- 57 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Cr(VI), Cr(III). 分析科学学报. 1995, 11 (1): 42~46
- 58 邓勃, 罗秀军. 化学修饰石墨探针富集-石墨炉原子吸收法测定Cr(VI)和Cr(III). 分析实验室. 1994, 13 (4): 4~8
- 59 黄志英, 何先莉, 武铮. 活性氧化铝分离-DPC光度法测定工业废水中Cr(III)和Cr(VI). 分析化学. 1988, 16

(12): 1101~1104

- 60 刘安喜, 周自军, 刘文英, 以茶叶为捕集剂分离测定铬(Ⅲ)和铬(Ⅵ). 分析化学, 1991, 19 (2): 175~177
- 61 曹希寿, 李桂榛, 分光光度法测定铀矿冶废水中微量总铬和六价铬. 核化学与放射化学, 1990, 12 (4): 208~213
- 62 黄淦泉, 罗焕光, 方国斌等, 吸收光谱电化学法测定 Cr(Ⅲ), Cr(Ⅵ)的研究. 高等学校化学学报, 1989, 10 (4): 418~420
- 63 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): 37~41
- 64 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): 171~175
- 65 姜建生, 黄淦泉, 钱沙华, 水中痕量 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)交联壳聚糖吸附与 DPCI 光度法测定. 环境科学, 1997, 18 (4): 69~72
- 66 张帆, 梅英华, 陈恒, 水体中价态铬的化学发光测定. 中国环境科学, 1989, 9 (1): 75~79
- 67 吕九如, 张新荣, 张八合等, 水体中 Cr(Ⅵ)和 Cr(Ⅲ)的在线化学发光监测法. 高等学校化学学报, 1993, 14 (6): 771~774
- 68 张海松, 杨秀岑, 伍莉萍, 流动注射化学发光法同时测定废水中的二价铬和六价铬. 分析化学, 1995, 23 (10): 1148~1150
- 69 韩鹤友, 何治柯, 罗庆尧等, 流动注射化学发光法同时测定痕量 Cr(Ⅲ)/Cr(Ⅵ). 湖北三峡学院学报, 1998, 20 (1): 72~75
- 70 魏显有, 王秀敏, 刘惠惠等, 铬(Ⅵ)-硫脲体系的极谱吸附波及其用于土壤中总铬和有效铬(Ⅵ)的测定. 分析化学, 1996, 24 (10): 1170~1174
- 71 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
- 72 朱岩, 朱利中, UV 检测液相色谱法同时测定三价铬和六价铬. 分析仪器, 1997 年第 4 期: 50~53
- 73 周玉芝, 邵光均, 牟世芬, 铬(Ⅲ)和铬(Ⅵ)的离子色谱分析. 环境化学, 1996, 15 (5): 446~450
- 74 张香荣, 谭秉和, 用通用 X-射线荧光光谱仪进行铬的形态分析. 光谱学与光谱分析, 1998, 18 (1): 101~105
- 75 周发连, 高艳明, 苯基荧光酮光度计算法同时测定铬(Ⅵ)和铬(Ⅲ)的研究. 分析化学, 1992, 20 (7): 806~809
- 76 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 Cr(Ⅵ)/Cr(Ⅲ). 分析科学学报, 2000, 16 (4): 300~303
- 77 汤桂娜, 贺仕军, 王保宁, 多元校正-紫外-可见分光光度法同时测定铬(Ⅵ)和铬(Ⅲ). 分析化学, 1995, 23 (40): 383~386
- 78 申金山, 李献锐, 罗丹明 B-1₀ 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
- 79 王建华, 硒对动物的毒性作用研究进展. 动物医学进展, 1994, 15 (2): 9~14
- 80 姚林波, 高振敏, 龙洪波, 分散元素硒的地球化学循环及其富集作用. 地质地球化学, 1999, 27 (3): 62~67
- 81 朱秋滨, 黎修旗, 黄慧明, 气相色谱-石墨炉原子吸收光谱联用研究及有机硒的形态分析. 分析化学, 1991, 19 (2): 143~146
- 82 熊远掘, 徐子刚, 许鼎荣, 二步萃取-缝式石墨管原子捕集原子吸收法测定水样中的硒(Ⅳ)和硒(Ⅵ). 分析化学, 1992, 20 (4): 443~445
- 83 白文敏, 邓勃, 蔡小嘉, 毛细管气相色谱-原子吸收联用及大蒜油中痕量有机硒化学形态分析的研究. 分析实验室, 1994, 13 (1): 9~12
- 84 姜建生, 黄淦泉, 钱沙华等, 交联壳聚糖在硒的形态分析中的应用研究. 光谱学与光谱分析, 1999, 19 (1): 75~77
- 85 王子健, 彭安, 环境样品中硒的形态分析方法研究. 分析化学, 1988, 16 (7): 644~646
- 86 熊远翔, 刘军鸽, 文祝友等, 荧光法测定水样中的硒(Ⅳ), 硒(Ⅵ)和有机硒. 分析科学学报, 1999, 15 (2): 154~157
- 87 李贵峰, 氢化物发生-原子荧光法测定河水中硒(Ⅳ), 硒(Ⅵ). 中国环境监测, 1997, 13 (1): 24~25
- 88 翟建国, 徐伯兴, 龚书椿, 氢化物发生-无色散原子荧光光度法测定土壤中有效态硒和总硒. 土壤通报, 1998, 29 (1): 147 封三
- 89 李静, 万仲, 杨淑海等, 氢化物-原子荧光法测定海水痕量硒及其形态. 青岛海洋大学学报, 1999, 10 月 (增刊): 142~147

- 90 陆晓华, 杜文涛, 纪元等. 东潮水中硒的主要形态的分离和测定. 环境科学. 1990, 11 (6): 7~10
- 91 周溶, 兰叶青, 计维浓. 以 3, 5-二溴邻苯二甲酸为显色剂用分光光度法测定土壤中微量硒. 南京农业大学学报. 1995, 18 (1): 88~93
- 92 李剑华, [我书稿]. 饮用水中硒的形态分析——2, 3-二氨基苯光度法测定硒 (IV), 硒 (VI) 及总硒含量. 食品与发酵工业. 1999, 25 (2): 47~51
- 93 郭建国, 徐伯兴, [我书稿]. 连续浸提技术测定土壤和沉积物中硒的形态. 环境化学. 1997, 16 (3): 277~283
- 94 周清海, 江丽媛, 任兰芳. 3, 5-二溴邻苯二甲酸气相色谱法测定天然水中的硒. 化学试剂. 1989, 11 (5): 295~297
- 95 宋非, 郭玉文, 刘孝义. 镉、锌、铅复合污染对菠菜的影响. 农业环境保护. 1996, 15 (1): 9~14
- 96 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
- 97 邵秘华, 张碧珍. 海洋、江河悬浮颗粒物中 Cu, Pb, Cd 的化学形态原子吸收分光光度法的测定. 中国环境监测. 1991, 7 (6): 24~28
- 98 D. Chakraborty, R. Van Clevenger and F. Adams, Speciation of ionic alkyllead in aerosols by gas chromatography-atomic absorption spectrometry. Intern J Environ Anal. Chem. 1987, 30: 233~242
- 99 李雨仙, 曾雨, 李国刚等. 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
- 100 Amel Al-Rashdan, Douglas Heitkemper, And Joseph A Camiso, Lead speciation by HPLC-ICP-AES and HPLC-ICP-MS. J. Chromatogr Sci. 1991, 29: 98~102
- 101 陈天乙, 谭元生, 田明. 有机锡化合物对底栖动物的急性毒性研究. 环境科学. 1994, 15 (5): 63~65
- 102 王连生. 有机污染物化学 (下), 科学出版社. 1991
- 103 徐福正, 咎军, 江桂斌. 气相色谱法测定沉积物中丁基锡化合物. 环境科学. 1994, 15 (1): 85~87
- 104 戴树桂, 黄国兰, 蔡勇. 水环境中甲基锡化合物的形态分析. 中国环境监测. 1987, 3 (6): 1~4
- 105 李静, 祝惠英, 陈贤昆. 海水中甲基, 丁基锡的形态分析. 分析科学学报. 1994, 10 (2): 31~35
- 106 Gerhard Schule, Christian Lehmann, Separation of mono-, di- and tributyltin compounds by isocratic ion-exchange liquid chromatography coupled with hydride generation atomic absorption spectrometric determination. Anal Chim Acta. 1994, 288: 215~220
- 107 J. I Garcia-Alonso, A. Sanz-Medel, L. Ebdon, Determination of butyltin ion species by ion exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric and spectrofluorimetric detection. Anal Chim Acta. 1993, 283: 261~271
- 108 徐福正, 江桂斌. 锡与有机锡的分光光度法研究. 光谱实验室. 1999, 6 (3): 247~250
- 109 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
- 110 黄国兰, 孙红文, 戴树桂. 巯基棉预富集, 气相色谱-原子吸收联用技术测定水样中丁基锡化合物. 中国环境科学. 1997, 17 (3): 283~286
- 111 张树功. 有机锗化合物的毒性. 化学通报. 1993 年第 9 期: 11~21
- 112 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 年第 6 期: 310~312
- 113 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
- 114 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
- 115 夏元红, 张瑾, 郑晓钟. 饮料食品中 Ge-132 和 Ge- (4-) 含量测定研究. 分析测试学报. 1996, 15 (2): 43~48
- 116 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. 有色金属矿产与勘察. 1995, 4 (2): 119~121
- 117 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
- 118 陈青川, 阎炎, 牟世芬等. 化学抑制型离子排斥色谱法测定保健饮品中的无机锗与锗-132. 中国公共卫生学报. 1996, 15 (4): 220
- 119 陈心普. 薄层色谱法鉴别游离锗 (IV) 及有机锗的研究. 中国药学杂志. 1995, 30 (8): 487~489
- 120 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
- 121 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

- 122 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
- 123 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
- 124 Marion G M, Hendricks D M, Putt G R, et al. Soil Sci. 1976, 121 (2): 76~85
- 125 Wright R J, Commun In Soil Sci Plant Anal. 1989, 20 (15-16): 1479
- 126 Alva A K, Edwards D G, Blamey F P C, Soil Sci Am J. 1986, 50: 959
- 127 刘厚田, 田仁生. 重庆南山马尾松衰亡与土壤活化的关系. 环境科学学报. 1992, 12 (3): 297~304
- 128 Parker D R, Kinraide T B, Zelazny L W, Soil Sci Am J. 1989, 53: 789~796
- 129 冯利, 栾兆坤, 汤鸿霄. 铝的水解聚合形态分析方法研究. 环境化学. 1993, 12 (5): 373~379
- 130 刘文新, 栾兆坤, 李莉莉, 汤鸿霄. 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
- 131 马惠昌, 冯建章, 吴华等. 不同地区针叶林土壤中活性铝的形态比较. 环境化学. 1992, 11 (3): 48~54
- 132 袁东星. 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 (自科版) 1998, 37 (1): 80~87
- 133 庞叔薇, 康德梦, 王玉保等. 化学浸提法研究土壤中活性铝的溶出及形态分布. 环境化学. 1986, 5 (3): 68~76
- 134 黄衍初, 曲长菱. 土壤中铝的溶出及形态研究. 环境科学. 1996, 17 (1): 57~59
- 135 于宁, 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
- 136 于宁, 王先龙, 谭涌霞等. 邻苯二酸紫-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
- 137 N Kozub, R Milacic, B Gorenc, O Abollino and C Sarzanini, Speciation of aluminium in environmental water samples employing microcolumn chelating ion-exchange chromatography-ETAAS, Intern J Environ Anal Chem. 1997 (67): 27~40

第五章 环境样品有机污染物分析的预处理技术

第一节 概 述

一、优先污染物与优先监测

随着生产的发展和科学技术的进步，人类从自然资源直接或间接（经过加工）获取的物质越来越多。在各类物质生产中，化学品的发展尤其迅猛。不仅是产量的增加，其品种也在与日俱增。目前，化学品已有 1000 万种，并以每年一千多种的速度增加。化学品的生产丰富了人类的物质世界，促进了工农业和现代科学技术的发展，提高了人类的生活水平。

然而，化学品在带给人类福音的同时，由于不少化学品有毒，有毒化学品进入环境，将对生态环境和人体健康造成危害。危害环境和人体健康的化学品称为有毒化学品，污染环境的有毒化学物质，称为有毒污染物。有毒污染物一般通过如下的途径进入环境：(a) 人类活动产生的废弃物（包括工业废弃物、生活废弃物和商业废弃物），由于处置不当，而进入环境；(b) 化学品生产、排放、运输、贮存、流通、使用过程中，一些有毒化学品及有毒副产物进入环境；(c) 一些无毒的化学品进入环境后，因发生光化学反应、生化反应、化学反应等而产生有毒的二次产物；(d) 环境自身天然释放的有毒化学物质，如亚硝胺，重金属及其化合物等。

据有人测算，进入环境的有毒化学品约一万种，在环境中存在致癌、致畸和致突变的化学物质有上千种。世界卫生组织曾估计，大约 60%～90% 的癌症，是由环境中的化学因素造成的。因此，控制、防止有毒化学品的环境污染，已是全球性的重大环境问题之一。然而，由于有毒污染物很多，不管出于什么样的控制目的，就当前的技术水平和经济负担的能力，不可能对每一种污染物都制订标准，都限制排放、都实行控制，而只能是针对性极强地从中选出一些重点污染物予以控制。即对众多污染物进行分级排序，从中筛选出潜在危险大的作为控制对象，提出一份控制名单，这一筛选过程就是数学上的优选过程，而把优先选择的有毒污染物称为环境优先污染物，简称为优先污染物（priority pollutants）。对优先污染物进行的监测称为优先监测^[1]。

二、环境有机污染物分析的必要性 with 特点

优先污染物的名单与数量，因各国的经济发展和科学技术水平不同而有差别。如美国在 20 世纪 70 年代中期，在“清洁水法”中明确规定了 129 种优先污染物，而我国初步提出控制的是 57 种。前苏联 1985 年公布了 561 种有机污染物在水中的极限容许浓度。

在优先污染物中，有毒有机物所占的比例很大。如美国 129 种优先污染物中，有机污染物占 114 种。大量的研究表明，许多痕量有毒有机污染物，对综合指标 BOD、TOC 等贡献极小，但危害都很大，甚至有更大的潜在威胁，这说明综合指标不能充分反映有毒有机物的污染状况。为了解有机污染物的环境效应及其在环境中的迁移、转化规律、在人体和生物体内的积累及生物效应，毒性与结构的关系、活性与结构的关系、降解的残留水平等，就必须对环境生物体内的有机污染物进行分析测定。

由于环境样品中的有机污染物组成复杂、含量低，因此，环境有机污染物分析具有与一

般有机分析不同的特点。

① 环境有机污染物分析属于有机痕量分析。所谓痕量组分是指在另一种材料（通常称为基质）中含量较少的组分。现在一般把含量在 $\text{mg/L} \sim \mu\text{g/L}$ 的组分称为痕量组分。含量低于 $\mu\text{g/L}$ 的称为超痕量组分。

② 需用灵敏度高的分析方法。由于环境样品中有机污染物含量很低，一般在 $\text{mg/L} \sim \mu\text{g/L}$ 范围内，有时甚至更低，只有用高灵敏的分析方法，才能检测出来。这里所说的高灵敏度的分析方法有两层含义，一是把目标成分（待测组分）从基质中提取、富集；二是最终的测定方法有足够高的灵敏度。

③ 需用现代的分离与富集技术。环境样品中有机污染物的种类繁多，组成复杂，而且结构相近，待测组分含量低，大多数情况都必须进行有效的分离与富集后，才能进行测定。

④ 在分析的全过程中，要注意解决如样品的保存、防止“目标成分”的损失、污染等问题。环境有机污染物的样品，不仅组成复杂，还易发生化学、物理和生物化学等方面的变化，使样品中的组分发生变化而引起损失。因此，样品的保存是一个十分重要的问题。目前较常用的方法有：（a）尽量减少存放时间；（b）加化学试剂抑制化学反应或微生物的降解；（c）冷藏或冷冻。

三、环境有机污染物分析的一般步骤与方法

环境有机污染物分析的一般步骤通常包括采样与制样、提取与富集、分级与净化、定性分析与定量分析 4 个阶段的工作。

1. 采样与制样

这一步骤包括样品的采集与保存、样品的制备。对于采样，必须使用正确的采样方法和保存方法，才能保证分析结果的可靠性和代表性。制样是指把采集到的样品（如固体样品），用相应的方法制备成适当的形态，便于提取。

2. 提取与富集

环境样品中的有机污染物含量极低，一般在 $\text{mg/L} \sim \mu\text{g/L}$ 水平，有的甚至低至 ng/L ，并且分散在各种基质中，要直接分析它们往往很困难，甚至是不可能的。因此，一般都要采用各种物理或化学的方法，将有机污染物从各种环境样品中分离出来，并使有机污染物达到富集的目的，便于随后的分析，这一过程称为提取与富集。在某种意义上讲，提取与富集方法是否可行，决定测定结果的可靠性和代表性。因此，提取与富集方法的研究，是环境有机污染物分析的一个重要内容，传统的提取方法有液-液萃取、吸附、蒸馏、沉淀、索氏提取等。这些方法的主要缺点是有机溶剂使用量大、劳动强度大、周期长、易发生样品损失和玷污等。近 20 年来，成功研究出新的提取与富集方法，并得到广泛应用。如固相萃取、超临界流体萃取等技术与方法。

在提取与富集有机污染物的过程中，经常使用各种有机溶剂，将有机污染物从提取的介质中洗涤下来，或提取出来。有机化合物在溶剂中的溶解度，决定于化合物和溶剂的结构与极性，它们遵循“相似相溶”的规律，即极性化合物易溶于极性溶剂，非极性化合物易溶于非极性溶剂。有机溶剂的极性可用介电常数来衡量。介电常数大，其极性也大，常用有机溶剂的介电常数（ ϵ ）列于表 5-1。

3. 分级与净化

（1）分级 环境中有机污染物的数目繁多，种类庞杂，各种环境样品的基质也不相同。因此，样品提取液的组成也很复杂，其物理化学性质相差也很大。这里的所谓分级是指根据有

表 5-1 常用有机溶剂的介电常数

溶 剂	ϵ (温度 $^{\circ}\text{C}$)	溶 剂	ϵ (温度 $^{\circ}\text{C}$)	溶 剂	ϵ (温度 $^{\circ}\text{C}$)
水	78.54(25)	二氯甲烷	9.08(20)	甲苯	2.379(25)
甲醇	32.63(25)	乙酸乙酯	6.02(25)	苯	2.284(20)
乙醇	24.30(25)	氯仿	4.806(20)	四氯化碳	2.238(20)
丙酮	20.70(25)	溴仿	4.39(20)	环己烷	2.023(20)
正丙醇	20.1(25)	乙醚	4.325(20)	正辛烷	1.948(20)
正丁醇	17.8(20)	二硫化碳	2.641(20)	正己烷	1.890(20)
吡啶	12.3(25)	吡啶	2.95(25)	正戊烷	1.844(20)
1,2-二氯乙烷	10.36(25)				

机化合物物理、化学性质，利用各种分离法把提取富集后的有机污染物分离为各种级分（如酸性、中性、碱性等），当对环境样品要求作系统分析时（或称全分析），即要求了解某一样品含有多少种有机污染物时，一般都要对样品提取液进行分级。目前的分级是依据有机化合物的酸性、碱性、中性或根据有机化合物的极性分成酸性级分、中性级分和碱性级分，或是分成弱极性级分、中等极性级分和强极性级分。有时并不是为了进行系统分析而分级，而是依据有机污染物的酸碱性质或极性大小，选择有利于提取水中某些有机污染物的条件和有机溶剂。如美国环保局阿森斯环境研究实验室的罗思·韦布用液-液萃取法，在酸性条件下用二氯甲烷萃取出 11 种酚类化合物；在中性和碱性条件下用相同溶剂萃取 46 种中性和碱性化合物；用二氯甲烷-正己烷混合溶剂在废水分离中萃取 26 种杀虫剂和多氯联苯。现将有关化合物列于表 5-2 中。

表 5-2 水样中不同介质可萃取的有机污染物

介质	萃取剂	可萃取的有机污染物
碱性和中性	二氯甲烷	1,2-二氯苯, 1,3-二氯苯, 1,4-二氯苯, 六氯乙烷, 六氯丁二烯, 六氯苯, 1,2,4-三氯苯, 双-(2-氯乙氧基)甲烷, 苯, 2-氯苯, 3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮, 硝基苯, 2,4-二硝基甲苯, 2,6-二硝基甲苯, 4-溴苯基苯醚, 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯, 邻苯二甲酸二正辛酯, 邻苯二甲酸二甲酯, 邻苯二甲酸二乙酯, 邻苯二甲酸二正丁酯, 萘, 二氢萘, 邻苯二甲酸丁基苯酯, 萘, 蒽, 蒽, 菲, 菲, 苯并[a]蒽, 苯并[b]蒽, 苯并[k]蒽, 苯并[a]蒽, 蒽并[1,2,3-cd]蒽, 二苯并[a,b]蒽, 苯并[ghi]蒽, 4-氯苯基苯, 醚, 3,3'-二氯联苯, 胺, 胺苯胺, 双(2-氯乙基)醚, 1,2-二苯基, 六氯环戊二烯, N-亚硝基二苯胺, N-亚硝基二甲胺, N-亚硝基二正丙胺, 双(2-氯异丙基)醚
酸性	二氯甲烷	苯酚, 2-硝基苯酚, 4-硝基苯酚, 2,4-二硝基苯酚, 4,6-二硝基邻甲苯酚, 五氯苯酚, 对-氯-间甲苯酚, 2,4,6-三氯苯酚, 2,4,6-二甲苯酚
	二氯甲烷-正己烷混合溶剂	α -硫丹, β -硫丹, 硫丹硫酸酯, α -(六六六), β -(六六六), γ -(六六六), 狄氏剂, 狄氏剂, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT, 异狄氏剂, 异狄氏剂, 七氯, 七氯环氧化物, 氯丹, 毒杀芬, 多氯联苯 1016, 多氯联苯 1221, 多氯联苯 1232, 多氯联苯 1242, 多氯联苯 1248, 多氯联苯 1254, 多氯联苯 1260, 2,3,7,8-四氯二苯并对二噁英 (TCDD)

资料引自：中国环境优先监测研究课题组编，环境优先污染物，中国环境科学出版社，1989。

(2) 净化 在这里所说的净化，其意思是根据试样提取液中被测组分（目标成分）或其他组分的物理、化学性质，利用各种分离方法或技术，把被测组分从样品提取液中分离出来。当只要求分析环境样品中某一类有机污染物（如农药、多环芳烃苯）时，多采用净化这

种处理方式。又如当待测组分从基质中提取出来时，还不可避免地还有其他有机化合物，这些有机化合物有的是有机污染物，有的是从基质带入。例如，肉食性样品提取液中有大量的脂肪，植物性样品提取液中有色素等。它们的存在会干扰或严重干扰被测组分的定性或定量分析。因此还需采用相应的分离方法与技术，进一步将这些组分除去。

4. 定性与定量分析

在环境有机污染物分析的全部工作中，这一部分工作是取得分析结果的关键工作。它需要解决两个问题，一是要确定所分析的环境样品中“目标成分”是否存在，或者样品中有那些有机污染物；二是在所分析的环境样品中，“目标成分”或所含有机污染物的含量是多少，这就是定性和定量分析。要完成这两项工作，必须采用现代各种仪器分析方法和设备。如气相色谱法、高效液相色谱法、红外吸收光谱法、气相色谱-质谱联用技术等。

四、环境有机污染物衍生化

有机化合物的衍生化，在有机分析、生物化学等许多学科中得到广泛的应用。在环境有机污染物分析中，衍生化的目的是通过衍生化反应得到的衍生物有利于复杂的有机污染物的分离、测定或鉴定。因此，通过衍生化可以起到下列几个作用。

① 使挥发性太高或太低的有机污染物转化为挥发性适度的衍生物，以利于分析。

② 使热不稳定的有机污染物转化为热稳定性较好的衍生物，便于进行分析。

③ 通过衍生化后，改变被分析的有机污染物在色谱、质谱、分光光度或电分析化学等中的行为，便于定性或定量分析。

④ 使原来对于某种检测器无响应信号，或响应信号很弱的有机污染物，转化为有响应信号或增强响应信号的衍生物，增加可检测性，提高分析方法的灵敏度。

⑤ 使原来不能用某些分析方法测定的有机污染物，经衍生化后，可用某些分析方法测定，或提高某些分析方法的灵敏度。

⑥ 使某些性质相近的有机污染物，不能用一般的分离方法分离而影响进行选择测定。通过衍生化后，由于衍生物的性质不同，而得到有效的分离，使测定成为可能。

不同的测定方法，对衍生物的要求也不一样，下面分别介绍一些主要的分析方法的衍生化。

1. 气相色谱用的衍生物

气相色谱分析，对衍生物的要求从以下几方面考虑。

① 使挥发性极低的化合物转化为挥发性较高的衍生物，以利于分析。例如，单糖含有多元极性基团，挥发性极低，即使加热到其分解温度，它的挥发性仍很低，不能用气相色谱法进行分析。若把它衍生为三甲基硅烷衍生物后，挥发性显著增加，可用气相色谱法分析。

另一方面，如果化合物的挥发性太高（即很容易挥发），在分析操作过程中会造成样品的损失，在气相色谱分析时，被分析化合物与溶剂不能分离，这时则要把被分析化合物衍生为挥发性较低的衍生物，如环境样品中的低分子量胺的分析。

② 如有机污染物的热稳定性差，则要把它衍生为热稳定性较合适的衍生物。

③ 原来性质极相近，难以分离的化合物如光学异构体，要衍生为性质相差较大的衍生物，以利于分离、分析。

④ 所有的衍生物应增加可检测性。

2. 高效液相色谱分析用的衍生物

高效液相色谱分析也常用于环境有机污染物分析。但和气相色谱相比，其检测手段要少

得多。目前用得较多的是紫外和荧光检测器，如果有机污染物没有紫外吸收或不产生荧光，则这类化合物就不能用高效液相色谱法分析。因此用高效液相色谱分析有机污染物，如果不能被相应的检测器所检测，就必须通过衍生反应，转化为可被相应检测器检测的衍生物。使分析成为可能。

3. 质谱分析用的衍生物

与气相色谱分析用衍生物要求相同，使待测的组分具有合适的挥发性与热稳定性。当用质谱进行有机物的分子结构分析时，还要考虑衍生物是否能提供更多有关分子结构的信息。

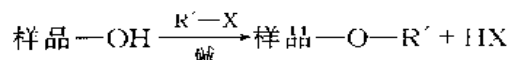
4. 电分析化学用的衍生物

没有电活性的有机污染物就不能用电分析化学方法测定，因此需通过适当的衍生化反应，将没有电活性的有机污染物转化为具有电活性的衍生物，才能实现分析的目的。

5. 气相色谱分析衍生物类型与衍生化试剂

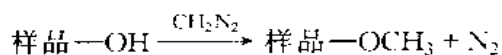
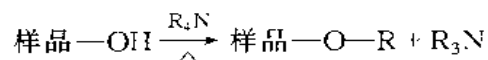
许多化学反应都可以用来制备衍生物，但用于制备气相色谱分析用衍生物的反应多为烷基化反应、酰化反应、硅烷化反应、缩合反应（这里的缩合反应是指因失水两分子相互结合的反应）。

（1）烷基衍生物 含有 OH、COOH、SH、NH 和 CONH 等基团化合物的烷基化，是用烷基取代这些基团中的活泼氢，所得烷基衍生物的极性较低，制备这类衍生物所用的反应主要是亲核取代反应，以下式表示：



式中，X 为卤素或另外易断开的基团，所得的衍生物为醚、酯、硫醚、羧酸酯、N-烷基胺和烷基酰胺。

对于酸性 OH 基，另外一些常用的烷基化试剂有氢氧化四烷基铵，重氮甲烷等。它们与样品发生的烷基化反应可表示如下：



（2）硅烷基衍生物 用硅烷基取代 OH、SH 和 NH 基上活泼氢，可得硅烷基衍生物，反应表示如下：



常用的硅烷化试剂有：三甲基氯硅烷、六甲基二硅氮烷、N-三甲硅烷基咪唑、N,O-双三甲硅烷基三氟酰胺，N-三甲硅烷基二乙胺等。

在硅烷基衍生物中，三甲硅烷基衍生物使用得数多。硅烷基衍生物对空气中的水分相当敏感，常在使用前于密闭的容器内制备。

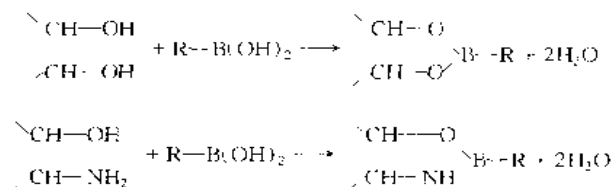
（3）酰基衍生物 对于极性基团，如 OH、SH 和 NH 的衍生化，酰化也是常用的衍生化反应，酰基衍生物一般都呈现出良好的气-液色谱行为，因而是常用的衍生物，常用的衍生试剂有酸酐、酰卤和活化酰胺。

用酸酐和酰卤进行酰化反应会产生副产物——酸。对于气相色谱分析，必须将酸除去，以防止破坏柱效。为此，以酸酐为试剂的酰化反应通常在吡啶、四氢呋喃和另外一些能接受酸的溶剂中进行。

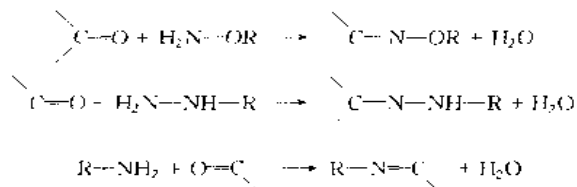
用活化酰胺试剂（如三氟乙酰咪唑）、N-甲基三氟乙酰胺制备酰基衍生物比较方便，因为反应没有副产物（酸）生成。

(4) 由缩合反应生成的衍生物 此处的缩合反应是指因失水、两个分子互相结合的反应。

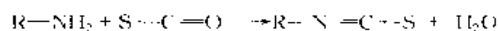
① 环状硼酸酯衍生物



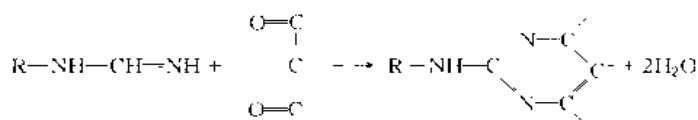
② 羰基缩合反应衍生物



③ 异硫氰酸酯衍生物



④ 胺-羰基缩合生成环状衍生物



第二节 固相萃取

固相萃取 (solid phase extraction, SPE) 由液固萃取和柱液相色谱技术相结合发展而来^[2]。它的广泛应用起始于 1978 年美国 waters 公司首先将商品 sep-pak 投放市场。它是一种填充固定相的短色谱柱, 用以浓缩被测组分或除去干扰物质。在我国有关固相萃取的装置及应用已有综合性的报道^[3-6], 并已应用于实际分析工作中。

SPE 是一个柱色谱分离过程, 分离机理、固定相和溶剂的选择等方面与高效液相色谱 (HPLC) 有许多相似之处。但是, SPE 柱的填料粒径 ($>40 \mu\text{m}$) 要比 HPLC 填料 ($3 \sim 10 \mu\text{m}$) 大。由于短的柱床和大的填料粒径, 其柱效就很低, 一般只能获得 $10 \sim 50$ 塔板。分离效率较低的 SPE 技术主要应用于处理试样。借助 SPE 其所要达到的目的是: (a) 从试样中除去对以后分析有干扰的物质; (b) 富集痕量组分, 提高分析灵敏度; (c) 变换试样溶剂, 使之与分析方法相匹配; (d) 原位衍生; (e) 试样脱盐; (f) 便于试样的储存和运送。其中主要的作用是富集和净化。

一、固相萃取的基本原理

固相萃取的原理基本上与液相色谱分离过程相仿, 是一种吸附剂萃取, 主要适用于液体样品的处理。当试样通过装有合适的固定相时, 被测组分由于与固定相作用力较强被吸附留在柱上, 并因吸附作用力的不同而彼此分离, 样品基质及其他成分与固定相作用力较弱而随水流出萃取柱。被萃取的组分, 用少量的选择性溶剂洗脱, 因此, 它不仅用于“清洗”样品, 除去干扰成分, 而且可以使组分分级, 达到浓缩或纯化的作用。

二、固相萃取的装置

固相萃取装置分为柱型和盘型两种, 如图 5-1 所示。

1. 柱构型

其结构如图 5-1(a)所示。容积为 1~6 ml 的柱体通常是医用级丙烯管，在两片聚乙烯筛板之间填充 0.1~2 g 吸附剂。

使用最多的吸附剂是 C_{18} 相。该种吸附剂疏水性强，在水相中对大多数有机物显示保留。此外，也使用其他具有不同选择性和保留性质的吸附剂，如 C_8 、氰基、苯基、双醇基填料、活性炭、硅胶、氧化铝、硅酸镁、高分子聚合物、离子交换树脂、排阻色谱吸附剂、亲和色谱吸附剂等。表 5-3 列出 SPE 使用的部分吸附剂及相关应用，表 5-4 列出常用的洗脱溶剂。

基于对纯度的考虑，一般选用医用聚丙烯作为柱体材料。也可选用玻璃、纯聚四氟乙烯 (PTFE) 作为柱体材料。

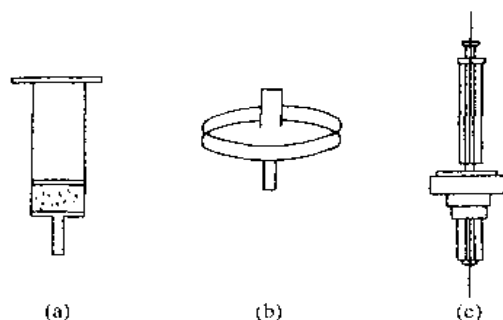


图 5-1 固相萃取的构型

(a) 固相萃取管；(b) 固相萃取盘；(c) 萃取器
[引自张海霞等，分析化学，2000，29 (9)]

表 5-3 SPE 使用的不同类型吸附剂及相关应用

吸附剂	分离机理	洗脱溶剂	分析物的性质	环境分析中应用
键合了硅胶的 C_{18} 和 C_8	反相	有机溶剂	非极性和弱极性	芳烃类，多环芳烃类，多氯联苯类，有机磷和有机氯农药类，烷基苯类，多氯苯酚类，邻苯二甲酸酯类，多氯苯胺类，非极性除草剂，脂肪酸类，氨基偶氮苯，氨基蒽醌
多孔苯乙烯-二乙烯基苯共聚物	反相	有机溶剂	非极性到中等极性	苯酚，氯代苯酚，苯胺，氯代苯胺，中等极性的除草剂 (三嗪类，苯磺酰脲类，苯氧酸类)
石墨碳	反相	有机溶剂	非极性到相当极性	醇类，硝基苯酚类，相当大极性的除草剂
离子交换树脂	离子交换	一定 pH 值的水溶液	阴阳离子型有机物	苯酚，次氯基三乙酸，苯胺和极性衍生物，邻苯二甲酸类
金属配合物吸附剂	配体交换	配位的水溶液	金属配合物特性	苯胺衍生物，氨基酸类，2 巯基苯并咪唑，羧酸类

表 5-4 SPE 常用的洗脱溶剂

名 称	洗脱强度 ^①	极性 ^②	名 称	洗脱强度 ^①	极性 ^②
乙酸	>0.73	6.2	丙酮	0.43	5.40
水	>0.73	10.2	四氢呋喃	0.35	4.20
甲醇	0.73	6.6	二氯甲烷	0.32	3.40
2-丙醇	0.63	4.3	氯仿	0.31	4.40
20% 甲醇 + 80% 二氯甲烷	0.63		乙醚	0.29	2.90
20% 甲醇 + 80% 乙醚	0.65		苯	0.27	3.00
40% 甲醇 + 60% 乙醚	0.67		甲苯	0.22	2.40
吡啶	0.55	5.30	四氯化碳	0.14	1.60
异丁醇	0.54	3.00	环己烷	0.03	0
乙腈	0.50	6.20	戊烷	0	0
乙酸乙酯	0.45	4.30	正己烷	0	0.06

① 指在硅胶柱上溶剂的洗脱强度。

② 指溶剂与质子供体、质子受体或偶极子相互作用大小。

[引自董玉英等，环境科学进展，1999，7 (4)]。

筛板材料是另一可能的杂质来源，制作筛板的材料有聚丙烯、PTFE、不锈钢和钛。金属筛板不含有机杂质，但易受酸的腐蚀。

为了避免从柱体、筛板、吸附剂、洗脱溶剂可能引入杂质而影响分析结果，试验时应平行做空白试验。

为了加速样品溶液流过，可以接真空系统。为提高效率，可将多个同样或不同样品的固相萃取柱置于一架子上，下接好相应的容器，再一并装入箱中，箱子再与真空系统连接。这样就可以同时进行多个固相萃取柱处理。

固相萃取柱使用简便，应用范围广。在实际应用中仍存在如下的一些问题：(a) 由于柱径较小，使流速受到限制。通常只能在 1~10 ml/min 范围内使用。当需要处理大量水样时，则需要较长的时间；(b) 采用 40 μm 左右的固定相填料，若采用较大的流速会产生动力效应，妨碍了某些组分有效地收集；(c) 对于相对较脏的样品，如各种污水、含生物样品及悬浮微粒的水样，很容易将柱堵塞，增加样品处理时间；(d) 40 μm 颗粒的填充柱，容易造成填充不均匀，出现缝隙，降低柱效。为克服这些缺点，出现了 SPE 盘状结构。

2. 固相萃取盘

盘式萃取器是含有填料的 PTFE 圆片或载有填料的玻璃纤维片，后者就较坚固，无须支撑。填料约占 SPE 盘总量的 60%~90%，盘的厚度约 1 mm。由于填料颗粒紧密地嵌在盘片内，在萃取时无沟流形成。SPE 柱和盘式萃取的主要区别在于床厚度/直径 (L/d) 比，对于等重的填料，盘式萃取的截面积比柱约大 10 倍，因而允许液体试样以较高的流量通过。SPE 盘的这个特点适合从水中富集痕量的污染物。1 L 纯净的地表水通过直径为 50 mm 的 SPE 盘仅需 15~20 min。

目前盘状固相萃取剂可分为 3 大类：(a) 由聚四氟乙烯网络包含了化学键合的硅胶或高聚合物颗粒填料。由美国 3M 和 Bio-Rad Laboratories 生产。其中填料含量占 90%，聚四氟乙烯只有 10%；(b) 由聚氯乙烯网络包含于带离子交换基团或其他亲和基团的硅胶，如 FMC 公司生产的 Anti-Disk、Anti-Mode 和 Kontes 生产的 Fastchrom 膜。(c) 衍生化膜。它不同于前两种，固定相并非包含在膜中，而是膜本身经化学反应键合了各种功能团。如二乙胺基乙氧基、季铵基、磺酸丙基等。上述三类膜中只有聚四氟乙烯网络状介质与普通固相短柱相仿，用于萃取金属离子及各种有机物，后两类主要用于富集生物大分子。

三、固相萃取方法的建立

市场上可以买到各种构型的 SPE 产品，而不必自己制备。操作步骤包括柱预处理，加样，洗去干扰物和回收分析物 4 个步骤。在加样和洗去干扰物步骤中，部分分析物有可能穿透了固相萃取柱造成损失，而在回收分析物步骤中，分析物可能不被完全洗脱，仍有部分残留在柱上。这些应尽可能地避免。

1. 柱预处理

以反相 C_{18} 固相萃取柱的预处理为例，先使数毫升的甲醇通过萃取柱，再用水或缓冲液顶替滞留在柱中的甲醇。柱预处理的目的是除去填料中可能存在的杂质。另一个目的是使填料溶剂化，提高固相萃取的重现性。填料未经预处理，能引起溶质过早穿透，影响回收率。

2. 加样

预处理后，试样溶液被加至并通过固相萃取柱。其间，分析物被保留在吸附剂上。为了防止分析物的流失，试样溶剂强度不宜过高。当以反相机理萃取时，以水或缓冲剂作为溶剂，其中有机溶剂量不超过 10% (V/V)，为克服加样过程中分析物的流失，可以采用弱溶剂稀释试

样、减少试样体积、增加柱中的填料量和选择对分析物有较强保留的吸附剂等手段。

加到萃取柱上的试样量取决于萃取柱的尺寸（填料量）和类型、在试样溶剂中试样组分的保留性质和试样中分析物及基质组分的浓度等因素。固相萃取柱选定后，应进行穿透实验，进行穿透实验时，分析物的浓度应为实际试样中预期的最大浓度。最后选定的试样体积要小于上述测定值，以防止在清洗杂质时分析物受损失。

3. 除去干扰杂质

用中等强度的溶剂，将干扰组分洗脱下来，同时保持分析物仍留在柱上，对反相萃取柱，清洗溶剂是含适当浓度有机溶剂的水或缓冲溶液。通过调节清洗溶剂的强度和体积，尽可能多地除去能被洗脱的杂质。为了决定最佳清洗溶剂的浓度和体积，加试样于固相萃取柱上，用 5~10 倍固相萃取柱床体积的溶剂清洗，依次收集和分析流出液，得到清洗溶剂对分析物洗脱廓形。依次增加清洗溶剂强度，根据不同强度下分析物的洗脱廓形，决定清洗溶剂合适的强度和体积。

4. 分析物的洗脱和收集

这一步骤的目的是将分析物完全洗脱并收集在最小体积的级分中，同时使比分析物更强保留的杂质尽可能多地仍留在固相萃取柱上。洗脱溶剂的强度是至关重要的。较强的溶剂能够使分析物洗脱并收集在一个小体积的级分中，但有较多的强保留杂质同时被洗脱下来。当用较弱的溶剂洗脱，分析物级分的体积较大，但含较少的杂质。为了选择合适的洗脱溶剂强度和体积，加试样于固相萃取柱上，改变洗脱剂的强度和洗脱剂的体积，测定分析物的回收率。表 5-4 列出了固相萃取常用的洗脱溶剂。

固相萃取柱的操作过程的每一步，都可能影响到分析的重现性。提高重现性的方法有：(a) 使用内标法，加入适当的内标物质作参比；(b) 加入样品的量适当，不超出穿透量；(c) 选择合适的洗涤液和洗脱液，避免待测组分流失。

了解试样基质和待测组分的性质，如结构、极性、酸碱性、溶解度、大致的浓度范围等，对选择和确定预处理方法和条件都是有幫助的。

四、固相萃取的应用

固相萃取在环境样品预处理的应用主要是对水样的处理，尤其是盘型固相萃取的使用，把 1 L 水的处理时间缩短到 10 min，与通常的液-液萃取相比，减少了大量的时间和劳动强度，减少使用大量的有机溶剂，降低了对人体和环境的影响。

另外，许多环境水样从野外采集后，由于条件限制不能马上分析，需存放在冰箱内送往实验室，造成运输、保存极大的困难。而固相萃取技术可以在野外直接萃取水样，将萃取后的介质送往实验室，这样，不但极大地缩小了样品体积，方便运输，而且污染物吸附在固相介质上比存放在冰箱的水样中更为稳定。如烃类物质在固相介质上可保存 100 天，而在水样中只能稳定几天。较为理想的方法是野外取样先经固相萃取处理，再将萃取剂经干燥后予以保存或运送。直至分析前再用溶剂将被测组分从萃取剂上洗脱下来。

除了环境水样外，固相萃取也被用于大气样品的前处理。通常使用各种类型的吸附管，内装 Tenax-GC、活性炭、聚氨基甲酸酯泡沫塑料、Amberlite XAD、分子筛、氧化铝、硅胶等吸附剂，它们不但可以萃取大气中的污染物，而且可以捕集气溶胶和飘尘，吸附了被测物质的吸附剂可以用溶剂洗脱下来。所以固相萃取技术处理大气样品也可以起浓缩作用。尤其是 C_{18} 薄膜状介质对大气中痕量污染物的浓缩十分有效。表 5-5 列出了 PCB 和大气中其他农药在 C_{18} 薄膜介质上的回收率。

固相萃取用于环境样品的预处理,测定其中农药的残留量,也有报道。

表 5-5 大气中 PCB 和其他农药在 C₁₈ 介质上的回收率^①

被测物	Arochlor [®] 1242	Arochlor 1254	敌敌畏	二嗪农	对硫磷 (1605)	毒死蜱
回收率/%	98.8	99.5	86.8	76.9	97.2	90.1
相对标准偏差 ^② /%	9.6	8.7	13.8	10.9	5.0	2.6

① 萃取按 ASTM 的 D 4861—1988 方法进行。用直径 25 mm, 厚 0.5 mm 薄膜, 取样 18 h, 从 1100 L 大气中回收 0.5 μg 样品;

② 多氯联苯的商品名;

③ $n = 3$;

[引自:黄骏雄,环境化学,1994,13(2)]。

有关固相萃取技术在我国环境分析化学中的应用可参考有关文献。

美国环境保护局 (USEPA) 在建立一些分析水样的方法中,已同意使用 SPE 代替 LLE (Liquid-liquid extraction, LLE)。见表 5-6。

表 5-6 用 SPE 净化和富集的 EPA 方法

EPA 方法 EPA method	分析物 Analytes	试样 Samples	SPE 固定相 SPE stationary phase
506	邻苯二甲酸酯和己酸酯 Phthalates and adipate ester	饮用水 Drinking water	C ₁₈
513	四氯代二苯基对二噁英 Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	饮用水 Drinking water	C ₁₈
508.1	含氯杀虫剂、除草剂和有机卤化物 Chlorinated pesticides, herbicides, and organohalides	饮用水 Drinking water	C ₁₈
515.2	氯代酸 Chlorinated acids	饮用水 Drinking water	PS-DVB ^②
525.1	有机化合物 (可被萃取) Organic Compounds (extractable)	饮用水 Drinking water	C ₁₈
548.1	内氧草索 Endothall	饮用水 Drinking water	阴离子交换剂 Anion exchanger
549.1	杀草快和百草枯 Diquat and paraquat	饮用水 Drinking water	C ₈
550.1	多环芳烃 Polycyclic aromatic hydrocarbons	饮用水 Drinking water	C ₁₈
552.1	卤代乙酸和茅草枯 Haloacetic acids and dalapon	饮用水 Drinking water	阴离子交换剂 Anion exchanger
553	联苯胺和含氮杀虫剂 Benzidines and nitrogen containing pesticides	饮用水 Drinking water	C ₁₈ 或 PS-DVB
554	羰基化合物 Carbonyl compounds	饮用水 Drinking water	C ₁₈
555	氯代酸 Chlorinated acids	饮用水 Drinking water	C ₁₈
548	内氧草索 Endothall	饮用水 Drinking water	C ₁₈
525.2	有机化合物 Organic compounds	饮用水 Drinking water	C ₁₈
3535	有机氯杀虫剂、邻苯二甲酸酯、TCLP 浸提液 Organochloropesticides, phthalate esters, TCLP leachates	水溶样 Aqueous samples	C ₁₈ 或 PS-DVB
1658	苯氧基酸除草剂 Phenoxy-acid herbicides	废水 Waste water	C ₁₈
1656	有机卤化物杀虫剂 Organohalide pesticides	废水 Waste water	C ₁₈
1657	有机磷杀虫剂 Organophosphorus pesticides	废水 Waste water	C ₁₈
3600	有机氯杀虫剂和多氯联苯化合物 Organochlorine pesticides polychlorine biphenyls	废水 Waste water	氧化铝、硅胶、硅 酸镁 Alumina, silica gel, florisil

续表

EPA 方法 EPA method	分析物 Analytes	试样 Samples	SPE 固定相 SPE stationary phase
8460	石油烃总量 Total recoverable petroleum hydrocarbons	沉积物、土壤、淤泥 Sediment, Soil, Sludge	硅胶 Silica gel
8325	联苯胺和含氮杀虫剂 Benzidines and nitrogen containing pesticides	水、废 water, Waste	C ₁₈
T013	苯并[a]芘和其他多环芳烃 Benzo[a]pyrene and other polynuclear aromatic hydrocarbons	空气 Air	XAD-2 树脂、聚氨酯海绵 XAD-2 resin, polyurethane foam

① PS-DVB: 聚苯乙烯-二乙烯苯 (polystyrene-divinylbenzene)。

[引自: 张海霞等: 分析化学, 2000, 28 (9)]。

固相萃取与其他分析技术的联用也正在得到迅速的发展。说明 SPE 不仅可作为单纯样品的制备技术 (离线分析), 也可作为其他分析仪器的进样技术 (在线分析)。其中以与色谱分析 (包括 GC/MS) 的在线联用在环境分析中最为成熟的在线方式。在第六章介绍分析实例。

第三节 固相微萃取

固相微萃取 (Solid phase Microextraction, SPME) 是在固相萃取基础上发展起来的新的萃取分离技术。固相微萃取法由加拿大 Waterloo 大学 Pawliszyn 于 1990 年提出。美国 Supelco 公司于 1993 推出了商品化的固相微萃取装置。由于该法既不使用溶剂, 也不需复杂的仪器设备, 它一经出现, 就得到迅速的发展。在我国有关固相微萃取的原理及应用性的论述均有报道^[7-10]。

一、固相微萃取装置的构造

固相微萃取装置主要由两部分组成: 一是涂在 1cm 长的熔融石英细丝表面的聚合物 (一般是气相色谱的固定液) 构成萃取头 (fiber), 固定在不锈钢的活塞上; 另一部分就是手柄 (holder), 不锈钢的活塞就安装在手柄里, 可以推动萃取头进出手柄, 整个装置形如微量进样器; 如图 5-2 所示。

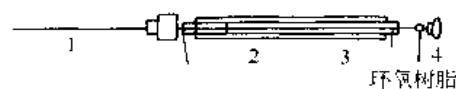


图 5-2 SPME 萃取器的形状和结构示意图

1—可拿掉的针头; 2—注射器;

3—注射芯; 4—手柄

平时萃取头就收缩在手柄内, 当萃取样品的時候, 露出萃取头浸渍在样品中, 或置于样品上空进行顶空

萃取, 有机物就会吸附在萃取头上, 经过 2~30 min 后吸附达到平衡, 萃取头收缩于鞘内, 把固相微萃取装置撤离样品, 完成样品萃取过程。将萃取装置直接引入气相色谱仪的进样口, 推出萃取头, 吸附在萃取头上的有机物就在进样口进行热解吸, 而后被载气送入毛细管柱进行分析测定。

二、固相微萃取法原理

固相微萃取的原理与 SPE 不同, 固相微萃取不是将待测物全部萃取出来, 其原理是建立在待测物在固定相和水相之间达成平衡分配的基础上^[7-9]。

设固定相所吸附的待测物的量为 W_s , 因待测物总量在萃取前后不变, 故得到:

$$C_0 \cdot V_2 = C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2 \quad (1)$$

式中, C_0 是待测物在水样中的原始浓度; C_1 、 C_2 分别为待测物达到吸附平衡后在固定

相和水样中的浓度； V_1 和 V_2 分别为固定相液膜和水样的体积。

当吸附达到平衡时，待测物在固定相与水样间的分配系数 K 有如下关系：

$$K = C_1 / C_2 \quad (2)$$

平衡时固相吸附待测物的量 $W_s = C_1 \cdot V_1$ ，故 $C_1 = W_s / V_1$

由式 (1) 得

$$C_2 = \frac{C_0 V_2 - C_1 \cdot V_1}{V_2}$$

将 C_1 及 C_2 代入式 (2) 并整理后得：

$$K = \frac{W_s \cdot V_2}{V_1 (C_0 \cdot V_2 - C_1 \cdot V_1)} \approx \frac{W_s \cdot V_2}{C_0 \cdot V_2 V_1 - C_1 \cdot V_1^2} \quad (3)$$

由于 $V_1 \ll V_2$ ，式 (3) 中 $C_1 \cdot V_1^2$ 可忽略，整理后得：

$$W_s = K \cdot C_0 \cdot V_1 \quad (4)$$

由式 (4) 可知， W_s 与 C_0 呈线性关系，并与 K 和 V_1 呈正比。决定 K 值的主要因素是萃取头固定相的类型，因此，对某一种或某一类化合物来说选择一个特异的萃取固定相十分重要。萃取头固定相液膜越厚， W_s 越大。由于萃取物全部进入色谱柱，一个微小的固定液体积即可满足分析要求。通常液膜厚度为 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ ，这已比一般毛细管柱的液膜 ($0.2 \sim 1 \mu\text{m}$) 厚得多。

三、固相微萃取法萃取条件的选择

1. 萃取头

萃取头应由萃取组分的分配系数、极性、沸点等参数来确定，在同一个样品中因萃取头的不同可使其中某一个组分得到最佳萃取，而其他组分则可能受到抑制。目前常用的萃取头有如下几种：(a) 聚二甲基硅氧烷类：厚膜 ($100 \mu\text{m}$) 适于分析水溶液中低沸点、低极性的物质，如苯类，有机合成农药等；薄膜 ($7 \mu\text{m}$) 适于分析中等沸点和高沸点的物质，如苯甲酸酯，多环芳烃等；(b) 聚丙烯酸酯类：适于分离酚等强极性化合物。此外，还有活性炭萃取头，适于分析极低沸点的强亲脂性物质。

2. 萃取时间

萃取时间主要是指达平衡所需要的时间。而平衡时间往往取决于多种因素，如分配系数，物质的扩散速度、样品基体、样品体积、萃取膜厚、样品的温度等。实际上，为缩短萃取时间没有必要等到完全平衡。通常萃取时间为 $5 \sim 20 \text{ min}$ 即可。但萃取时间要保持一定，以提高分析的重现性。

3. 改善萃取效果的方法

① 搅拌。搅拌可促进样品均一化和加快物质的扩散速度，有利于萃取平衡的建立；② 加温。尤其在顶空固相微萃取时，适当加温可提高液上气体的浓度，一般加温 $50 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ；③ 加无机盐，在水溶液中加入硫酸铵、氯化钠等无机盐至饱和可降低有机化合物的溶解度，使分配系数提高；④ 调节 pH 值。萃取酸性或碱性化合物时，通过调节样品的 pH 值，可改善组分的亲脂性，从而可大大提高萃取效率。

四、固相微萃取法的应用

1. 适用性及特点

固相微萃取装置既可用于液态样品的预处理（浸渍萃取或顶空萃取），也可用于固态样品的预处理（顶空萃取）和气体样品预处理。

固相微萃取解吸时没有溶剂的注入，分析物很快被热解吸并很快随载气送入色谱柱，分析速度快。

现将液-液萃取，固相萃取和固相微萃取的相关参数列于表 5-7。由表可知，固相微萃取较其他样品预处理方法，具有明显的优越性。由于出现一些新的样品预处理方法，一些传统的预处理方法，如液-液萃取今后将被取代而逐步被淘汰。

表 5-7 液-液萃取、固相萃取和固相微萃取法的比较

项 目	液-液萃取	固相萃取	固相微萃取
萃取时间/min	60~180	20~60	5~20
样品体积/ml	50~100	10~50	1~10
所用溶剂体积/ml	50~100	3~10	0
应用范围	难挥发性	难挥发性	挥发性和难挥发性
检测限	ng·L ⁻¹	ng·L ⁻¹	ng·L ⁻¹
相对标准偏差	5~50	7~15	<1~12 简便
费用	高	高	低
操作	麻烦	简便	简便

2. 应用

由于固相微萃取具有操作简便、快速、不需用溶剂洗脱、萃取后即可将它直接插入气相色谱（包括 GC/MS）的进样室，经热解样品即进入色谱柱，减少了很多中间步骤，而且测定灵敏度高。迅速又广泛地被应用于环境样品有机污染物的分析中。包括固态（如沉积物、土壤等）、液态（地下水、地表水、饮用水、废水）及气态（空气及废气）中的卤代烃（包括卤代芳烃）、有机氯农药、多环芳烃、胺类化合物以及石油类等。已有大量的应用文献报道。

第四节 超临界流体萃取

超临界流体萃取 (Supercritical Fluid Extraction, SFE)，在环境样品的预处理方面发展迅速、广泛地被应用。1986 年超临界流体萃取开始用于环境分析，1988 年国际上就推出了第一台商品化的超临界流体萃取的仪器，美国国家环保局 (USEPA) 1990 年提出利用 SFE 技术在 5 年内停止 95% 的有机氯溶剂的使用，并已将方法定为几类物质常规的分析方法^[11,12]。

一、基本原理

有关超临界流体萃取的原理、操作，在环境样品预处理中的应用以及超临界流体萃取与其他分析技术的联用均已有报道^[10,14~18]。

超临界流体萃取是利用超临界条件下的流体（即超临界流体）作为萃取剂，从环境样品中（固体或液体）萃取出待测组分的分离技术。

处在临界温度和压力以上的物质称为超临界流体。它既不是气体，也不是液体，而是兼有气体和液体性质的流体。超临界流体的密度较大，与液体相仿，所以它与溶质分子的作用力很强，像大多数液体一样，很容易溶解其他物质。另一方面，它的粘度较小，接近于气体，因此，传质速度很高；加之表面张力小，很容易渗透到样品中去，并保持较大的流速，可以使萃取过程在高效、快速完成。

改变超临界流体的温度、压力或在超临界流体中加入某些极性有机溶剂，可以改变萃取的选择性和萃取效率。

压力的改变可引起超临界流体对物质溶解能力的很大变化。这样，只要改变萃取剂的压力，就可以将样品中的不同组分按它们在超临界流体中溶解度的大小，先后萃取分离出来。在低压下溶解度大的物质先被萃取，随着压力的增加，难溶物质也逐渐从基体中萃取出来。因此，在程序升压下进行超临界萃取，不但可以萃取不同的组分，而且还可以将不同的组分分离。一般来讲，提高压力可以提高萃取效率。例如，对 PAH 化合物，在 7.5 MPa 时不能萃取，在 10 MPa 时，可萃取 2~3 环的 PAH，压力提高到 20 MPa，则可以萃取得到 5~6 环的 PAH。

温度的变化同样会改变超临界流体萃取的能力。它体现影响萃取剂的密度与溶质的蒸气压两个因素。在低温区（仍在临界温度以上），温度升高降低流体密度，而溶质蒸气压增加不多，因此，萃取剂的溶解能力降低，溶质从流体萃取剂中析出；温度进一步升高到高温区时，虽然萃取剂密度进一步降低，但溶质蒸气压迅速增加起了主要作用，因而挥发度提高，萃取率不但不减少反而有增大的趋势。

在超临界流体中加入少量的极性有机溶剂，也可改变它对溶质的溶解能力。通常加入量不超过 10%，而且以极性溶剂如甲醇、异丙醇等居多。少量极性有机溶剂的加入，还可使萃取范围扩大到极性较大的化合物。有人认为极性有机溶剂的加入，起到了与分析物争夺基体活性点的作用而有利于萃取。但有机溶剂的使用，可能导致以下几个问题：(a) 可能削弱萃取系统的捕获能力；(b) 可能导致共萃取物的增加；(c) 可能干扰检测，如氯代溶剂会影响 ECD 检测；(d) 会增加萃取毒性。因此，极性有机溶剂的加入，要全面的分析、考虑。包括溶剂的品种、数量等。

超临界流体萃取剂的选择随萃取对象的不同而不同。通常临界条件较低的物质优先考虑。表 5-8 列出了超临界流体萃取中常用的萃取剂及其临界值。其中水的临界值最高，实际使用最少。用得最多的是二氧化碳，它不但临界值相对较低，而且具有一系列优点：化学性质不活泼，不易与溶质反应、无毒、无嗅、无味，不会造成二次污染；纯度高、价格适中，便于推广应用；沸点低，容易从萃取后的馏分中除去，后处理比较简单；特别是不需加热，极适合于萃取热不稳定的化合物。但是，由于二氧化碳的极性极低，只能用于萃取低极性和非极性的化合物。

表 5-8 常用超临界萃取剂及其临界值

萃取剂	乙烯	二氧化碳	乙烷	氧化亚氮	丙烯	丙烷	氨	己烷	水
临界温度/℃	9.3	31.1	32.3	36.5	91.9	96.7	132.5	234.2	374.2
临界压力/bar	50.4	73.8	48.8	72.7	46.2	42.5	112.8	30.3	220.5

注：1 bar = 10^5 Pa。

二、超临界流体萃取操作

超临界流体萃取装置，一般包括：(a) 超临界流体发生源，由萃取剂贮槽、高压泵及其他附属装置组成。其功能是将萃取剂由常温、常压态转变为超临界流体。高压泵通常采用注射泵，其最高压力为 10 MPa 至几十兆帕，具有恒压线性升压和非线性升压的功能。(b) 超临界流体萃取部分，包括样品萃取管及附属装置。(c) 溶质减压吸附分离部分。由喷嘴及吸收管组成。

萃取的过程是，处于超临界态的萃取剂进入样品管，待测物从样品的基体中被萃取至超临界流体中。然后，通过流量限制出口器进入收集器中。萃取出来的溶质及流体，由超临界

态喷口减压降温转化为常温常压，此时流体挥发逸出，而溶质吸附在吸收管内多孔填料表面。用合适溶剂淋洗吸收管就可把溶质洗脱收集备用。

超临界流体萃取的操作方式可分为动态、静态及循环萃取 3 种。动态法是超临界流体萃取剂一次直接通过样品管，使被萃取的组分直接从样品中分离出来进入吸收管的方法。操作简便、快速，特别适合于萃取那些在超临界流体萃取剂中溶解度很大的物质，而且样品基质又很容易被超临界流体渗透的被测样品。静态法是将待萃取的样品“浸泡”在超临界流体内，经过一定时间后，再把含有被萃取溶质的超临界流体送至吸收管。它没有动态法那样快速，但适合于萃取那些与样品基体较难分离或在超临界流体中溶解度不大的物质，也适合于样品基体较为致密，超临界流体不易渗透的样品。循环法其本质是动态法和静态法的结合。它首先将超临界流体充满样品萃取管，然后用循环泵使样品萃取管内的超临界流体反复、多次经过管内的样品进行萃取，最后进入吸收管，因此，它比静态法萃取效率高，又能萃取动态法不适用的样品，适用范围广。

影响萃取效率的因素除了超临界流体的压力、温度和添加的有机溶剂外，萃取过程的时间及吸收管的温度，也会影响萃取的效率及吸收效率。萃取时间取决于两个因素：(a) 被萃取组分在超临界流体中的溶解度。溶解度越大，萃取效率越高，速度也越快，所需萃取时间就短；(b) 被萃取组分在基质中的传质速率。速率越大，萃取效率就越高，速度就越快，萃取所需时间就越短。收集器或吸收管的温度将影响回收率。因为萃取出的溶质溶解或吸附在吸收管内，会放出吸附或溶解热，因此，降低温度有利于提高收集率。

三、应用

超临界流体特别适合于萃取烃类及非极性脂溶化合物，如醚、酯、酮及其他分子量达 300~400 道尔顿 (Dalton) 的化合物。

超临界流体能进行族选择性萃取是它的一大优点。例如在农药的萃取方面，常见农药分为有机氯 (OCPs)、有机磷 (OPPs)、三嗪 (Trazine) 和糖醛 (Urons) 4 类。利用不同含量的有机溶剂添加剂或通过调节萃取压力和温度可将它们分离。如 Barnabas 等人^[19]在 13.5 MPa 时用纯 CO₂ 先萃取 OCPs，然后在 40 MPa 时用加入甲醇添加剂的 CO₂，又萃取了 OPPs，取得了很好的选择性。

就样品形态而言，超临界流体萃取最适于固体和半固体样品的萃取。也可用于其他类型样品的萃取。由于水在超临界 CO₂ 中有较高的溶解度 (约 0.3%)。因此，除少量液态样品可直接萃取外，大多数液体及气体应首先进行固相吸附或用膜预处理，然后再按固态样品方式进行萃取。

超临界流体萃取主要用于有机化合物的萃取。由于 CO₂ 是非极性物质，所以不能用于金属离子的直接萃取，但可将金属离子衍生为金属螯合物后再行萃取，这就要求衍生后得到的金属螯合物在超临界流体中有较大的溶解度和稳定性。因此，选择合适的螯合剂是关键。这些方面已有文献报道。

表 5-9 列出了一些环境有机污染物的超临界流体工作条件。

表 5-10 列出了超临界流体在萃取环境样品的预处理中代表性的应用。

利用亚临界条件 (Subsupercritical) 的水来萃取环境固体样品中的难挥发性物质，如烷基苯，PAH 和 PCB 等，萃取效率达 60%~100%。一般萃取条件是 30~300 °C，< 303 kPa，样品用量 1~30 g，萃取时间 5~15 min。如果采取变温措施，以改变水的介电常数，可获得选择萃取的效果。亚临界流体萃取是超临界流体萃取技术中值得注意的发展动向。

表 5-9 某些环境污染物的 SFE 工作条件

待测物	超临界流体	温度/℃	压力/MPa	萃取率/%
含氯农药	2% CH ₃ OH-CO ₂	60	25	90
三嗪除草剂	2% CH ₃ OH-CO ₂	48	23	>90
PCH	2% CH ₃ OH-CO ₂		20	>90
	N ₂ O	45	30	100
	F ₂₂	100	40	>90
PAH	CO ₂		30	>90
	5% CH ₃ OH-CO ₂			100
PCDD	CO ₂	40	31	50
	2% CH ₃ OH-CO ₂	40	31	100
	2% CH ₃ OH-N ₂ O	40	31	100
氯酚	2% CH ₃ OH-CO ₂	80	40	>90
十二烷基苯磺酸	2% CH ₃ OH-CO ₂	125	38	>90

注：[引自：胡振元等，化学世界，1999，40（11）。]

表 5-10 超临界流体萃取在处理环境样品中的典型应用

被萃取组分	样品基体	超临界流体	萃取时间/min
多环芳烃、多氯联苯	土壤、飞灰、沉积物、大气颗粒物、飘尘	CO ₂ , N ₂ O, CO ₂ /MeOH, N ₂ O/MeOH, C ₂ H ₆	1~60
农药	土壤、沉积物、生物组织	CO ₂ , CO ₂ /MeOH, MeOH	30~120
二噁英	沉积物、飞灰	CO ₂ , CO ₂ /MeOH, N ₂ O	30~120
萘醌	纸、胶合板屑	CO ₂	20
石油烃类	沉积岩、土壤	CO ₂	15~30
有机胺	土壤	CO ₂ , N ₂ O	20~120
酚类	土壤、水	CO ₂ , CO ₂ /MeOH, CO ₂ /C ₆ H ₆	

超临界流体萃取的另一个特点及发展方向是能与其他仪器分析方法的联用。从而避免了样品转移的损失、玷污，减少了各种人为的偶然误差，提高了方法的精密度和灵敏度。提了工作效率，便于实现自动化。目前使用最普遍且较成熟的联用技术是与气相色谱联用。有关这方面可查阅有关文献，将在第六章中举出某些典型例子。

第五节 加速溶剂萃取，液膜萃取和微波萃取

一、加速溶剂萃取

1. 加速溶剂萃取基本原理

加速溶剂萃取 (Accelerated Solvent Extraction, ASE) 就是通过改变萃取条件，以提高萃取效率和加快萃取速度的新型高效的萃取方法。通常改变萃取条件是提高萃取剂的温度和压力。其突出的优点是有机溶剂用量少、快速、回收率高，以自动化方式进行萃取。几种萃取方法有机溶剂用量比较见表 5-11。目前该法已被美国环保局 (USEPA) 选定为推荐的标准方法 (标准方法编号 3545)。在中国有关加速溶剂萃取已有报道^[19]。

表 5-11 几种萃取方法有机溶剂用量

萃取方法	索氏	超声	微波	振荡	自动索氏	加速溶剂
样品量/g	10~30	30	5	50	10	10~30
溶剂体积/ml	300~500	300~400	30	300	50	15~45
溶剂/样品比率	16~30	10~13	6	6	5	1.5

(1) 加速溶剂萃取系统 加速溶剂萃取系统由 HPLC 泵、气路、不锈钢萃取池、萃取池加热炉、萃取收集瓶等构成。如图 5-3 所示。所选择的 HPLC 泵是一种压力控制泵，萃取池采用 316 型不锈钢制造，用压缩的气体将萃取的样品吹入收集瓶内，萃取时有机溶剂的选择与索氏萃取法相同。萃取温度一般控制在 150~200 ℃ 之间，压力通常为 3.3~19.8 MPa 左右，在上述条件下进行静态萃取，全过程约需 15 min 左右。

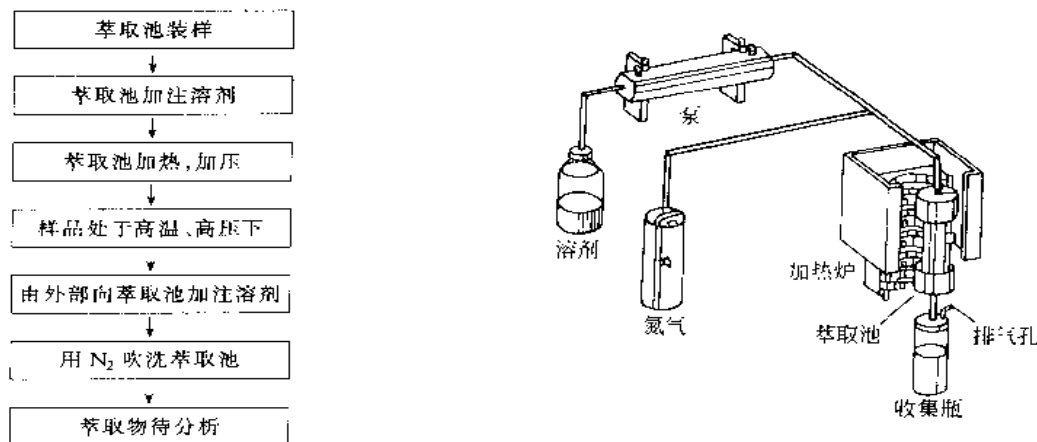


图 5-3 加速溶剂萃取工作流程图

[引自牟世芬等, 环境化学, 1997, 16 (4)]

(2) 升高温度和压力对提高效率的影响 提高温度可使溶剂溶解待测物的容量增加。Pitzerk 等报道, 当温度从 50 ℃ 升高至 150 ℃ 时, 萘的溶解度提高约 13 倍, 烃类的溶解度如正二十烷, 可增加数百倍。

提高温度可使扩散速度加快, 从而明显增加了溶剂扩散到样品基质的速度。溶解容量的增加和溶剂扩散速度的加快, 都极大地有利于提高萃取效率。这是因为提高温度后, 一方面范德华力、氢键以及溶剂分子和基质活性部分的偶极吸引力被削弱。另一方面随着温度的升高, 液体的粘度降低, 溶剂, 溶质和基质的表面张力也降低, 这就有利于被萃取物与溶剂的接触、相互渗透, 而使萃取效率提高。

液体的沸点一般随压力的升高而提高, 因此, 在实验中, 要想在温度升高后获得理想的结果, 则需同时施加足够的压力以保持溶剂为液态。同时增大压力后, 可迫使溶剂进入到基质在常压下不能接触到的部位。有利于将溶质从基质的微孔中萃取出来。

提高温度后, 是否引起被测物质的热降解, 这是一个很重要的问题。因为被测物如果发生热降解, 则不能采用加速溶剂萃取进行预处理。由于加速溶剂萃取是在加压下进行加热, 高温的时间一般少于 10 min。因此, 热降解不甚明显。例如: Bruce E. Richter 曾在 150 ℃, 对加入萃取池内的 DDT 和艾氏剂进行萃取 (这些组分的正常萃取温度为 100 ℃), 萃取物用气相色谱分析。结果是 DDT 的 3 次平均回收为 103%, 相对标准偏差为 3.9%。艾氏剂的 3 次平均回收为 101%, 相对标准偏差为 2.4%。同时未发现有这两种物质的裂解产物。

2. 加速溶剂萃取在环境分析中的应用

加速溶剂萃取适用于固体或半固体样的预处理。目前已有报道用于环境样品中的有机磷、有机氯农药、呋喃、含氯除草剂、苯类、总石油烃等的萃取。根据被萃取样品挥发的难易程度, 加速溶剂萃取采取两种方式对样品进行处理, 即预加热法 (Preheat method) 和预加入法 (Prefill method)。预加热法是在向萃取池加注有机溶剂前, 先将萃取池加热。适用

于不易挥发样品。预加入法是在萃取池加热前先将有溶剂注入，主要是为了防止易挥发组分的损失。先加入溶剂易挥发组分即被溶解于溶剂中，可避免加热过程中损失，适用于易挥发样品的处理。美国 DIONEX（戴安）公司中国应用研究和技术服务中心，报道了使用加速溶剂萃取仪器萃取环境样品中的多环芳烃（PAHs）和多氯联苯（PCBs）^[21,22]。用加速溶剂萃取从污染土壤和海床沉积物中提取多环芳烃时，样品装入萃取池前需要干燥和研磨，所需样品量应保持在 10~20g，含水量超过 10% 的样品应加入等量的 Na₂SO₄ 混合。粘性、油性或纤维状等不适于研磨的样品应处理成小块以保证尽可能大的萃取面积。这类样品需要研磨时，需按 1:1 的比例加入无水 Na₂SO₄ 以改善研磨效果，不同样品量需用不同体积的萃取池。萃取条件如下。

仪器：ASE200 型加速溶剂萃取仪

溶剂：二甲甲烷/丙酮（1:1）（V/V）

系统压力：14 MPa（2000 psi）

炉温：100 ℃

样品量：7 g

加热时间：5 min

稳定时间：5 min

清洗体积：萃取池体积的 60 %

氮气吹除：1 MPa（150 psi），60 s

萃取后用 HPLC 测定。萃取结果分别列于表 5-12 和表 5-13。

表 5-12 从污染土壤中提取多环芳烃的回收率^①

成分	平均回收率/% (n = 8) ^②	RSI/%	成分	平均回收率/% (n = 8) ^②	RSI/%
芴	83.4	1.6	苯并[a]蒽	93.6	10
菲	119.2	1.9	蒽	121.8	15
蒽	88.0	6.6	苯并[b,k]荧蒽	142.3	8.1
荧蒽	101.2	14	苯并[a]芘	100.3	15
芘	104.8	18			

① 成分的浓度范围：20~1400 mg/kg。
② 与索氏萃取的比较值（%）。

表 5-13 从海床沉积物中提取多环芳烃的结果

成 分	平均回收率/%	标准偏差	保证值	90%置信区间
芴	8.87	1.00	9.0	0.7
Acenaphthalene			0.3	0.1
二氧芴	4.89	0.51	4.5	1.5
芴	10.09	1.26	13.6	3.1
菲	68.80	6.44	85.0	20
蒽	7.73	0.57	13.4	0.5
荧蒽	54.73	4.82	60.0	9
芘	33.70	2.83	39.0	9
苯并[a]蒽	12.40	1.07	14.6	2
蒽	14.95	1.52	14.1	2
苯并[a]芘	6.27	0.65	7.4	3.6
苯并[b]荧蒽	11.46	1.27	7.7	1.2
苯并[k]荧蒽	10.16	1.28	2.8	2
苯并[ghi]芘	4.14	0.69	5.0	2
二苯并[ah]蒽	2.58	0.33	1.3	0.5
苝并[1,2,3,cd]芘	4.30	0.77	5.4	1.3

用加速溶剂萃取从污泥、牡蛎及河床沉积物中萃取多氯联苯时，样品需干燥后再放入萃取池，如果样品含水量超过 10%，应混合以同比例的无水 Na₂SO₄，萃取池出口处放置过滤

垫片。萃取条件如下。

仪器：DIONEX 公司 ASE200 型加速溶剂萃取仪

(11 ml 萃取池, 40 ml 收集瓶)

系统压力：14 MPa (2000 psi)

炉温：100 ℃

样品量：5~10 g

加热时间：5 min

稳定时间：5 min

清洗体积：萃取池体积的 60 %

溶剂：正己烷/乙腈 (1:1) (V/V)

氮气吹除：1 MPa (150 psi), 60 s

萃取后样品测定用 GC-ECD, 测定结果列于表 5-14。

表 5-14 从污泥、牡蛎及河床沉积物中萃取多氯联苯 ($n=6$)

多氯联苯	污泥 ^①		牡蛎 ^②		河床沉积物 ^③	
	回收率 ^④	RSD/%	回收率 ^④	RSD/%	回收率 ^④	RSD/%
PCB28	118.1	2.5	90.0	7.8		
PCB52	114.0	4.7	86.6	4.0		
PCB101	142.9	7.4	83.9	1.5	89.2	3.7
PCB153	109.5	5.8	84.5	3.5	62.3	4.1
PCB138	109.6	3.9	76.9	3.0	122.1	2.3
PCB180	160.4	7.5	87.0	4.3	111.5	5.9

① 每种成分的分析浓度范围：160~200 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；② 每种成分的分析浓度范围：50~150 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；③ 每种成分的分析浓度范围：170~800 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；④ 与索氏萃取相比较。

二、液膜萃取

液膜萃取既可用于环境样品中无机离子的萃取, 也可萃取环境样品中的有机污染物。它吸取了液-液萃取具有富集与选择性的两大特点, 又结合透析过程中可以有效去除基体干扰的长处, 具有高效、快速、简便, 易于自动化并可与其他分析仪器联用等优点。

液膜萃取的基本原理是由浸透了与水互不相溶的有机溶剂的多孔聚四氟乙烯薄膜把水溶液分隔成两相——萃取相与被萃取相。其中与流动的样品水溶液系统相连的相为被萃取相, 静止不动的为萃取相。样品水溶液中的离子扩散进入被萃取相与其中加入的某些试剂反应生成活性分子。这种活性分子扩散溶入吸附在多孔聚四氟乙烯上的有机液膜中, 然后再进一步扩散进入萃取相。一旦进入萃取相, 活性分子受萃取相中化学条件的影响又分解为非活性的离子而无法再返回液膜中去。即被萃取相中的物质-离子通过液膜进入萃取相中而被萃取^[3]。因此, 流动相水溶液中的被测物质只有转变为活性分子, 才能进入有机液膜, 否则无法扩散进入萃取相。如何提高液膜萃取的选择性, 关键在于如何提高被萃取物质由非活化态转化为活化态的能力, 并尽可能避免干扰物质或不需要的物质转变为活化态。控制这种转化的途径有: (a) 改变被萃取相与萃取相的化学环境, 如调节水溶液的 pH 值, 这就可以改变物质的存在形态, 使之有利于萃取; (b) 改变聚四氟乙烯隔膜中有机液体极性的大小, 从而提高对极性不同物质的萃取效率。根据有机化合物“相似相溶”原理, 极性越接近, 分配系数也越大。因此, 有机液膜的极性应尽可能接近被萃取物质活性态的极性, 这样就很容易扩散进入有机液膜。否则即使被萃取物质在水相中形成活性态, 由于极性差别大, 仍无法有效地扩散至有机液膜, 影响萃取效率。

液膜萃取法在环境样品预处理的应用包括: (a) 野外采样。采样装置由采样头、蠕动泵、混合管、液膜分离器等部件组成。所有部件置于塑料箱内, 携带方便。这种采样器曾连续使用长达 24 h, 可测定除草剂的最低浓度在 ng/L 级。(b) 大气中微量有机胺的测定, 即用液膜萃取法浓缩大气中的各种脂肪胺, 然后应用气相色谱法与氮选择性检测器检测。(c)

水环境样品中金属离子的萃取。一般针对不同的待测离子选择适合的螯合剂，使之与被测离子反应生成活性的螯合物而被萃取。(d) 水体中酸性农药的测定。天然水体中经常含有腐殖酸类物质，它们常干扰其他有机污染物的测定而必须从原始样品中除去它们后才能分析。用正十一碳烷的有机液膜能有效地防止对水中除莠剂测定的干扰。

支持有机液膜的介质除了聚四氟乙烯外，纤维素纸类也曾成功用作有机液膜介质用于分离光学对映体及其他异构体。

液膜萃取法是一新发展起来的样品预处理技术。各方面的工作仍有待进一步发展。

三、微波萃取

微波萃取 (Microwave aided Extraction, MAE) 是指在微波能的作用下，用有机溶剂将样品基体中的待测组分溶出的过程。以往微波预处理样品主要用于无机分析。自 20 世纪 80 年末期逐渐扩展到有机分析^[23]。它具有设备简单、高效、快速，试剂用量少，可以同时处理多个样品等优点。

1. 微波萃取设备及萃取步骤

微波萃取主要适合于固体或半固体样品，样品制备整个过程包括粉碎、与溶剂混合、微波辐射、分离萃取液等步骤。所需的主要设备是：(a) 带有控温附件的微波制样设备，如 CEM 公司的 MAE1000 和 O.I. 公司的 7195 或 7165 型微波系统，国产 MSP-100 型、SH9402 型等都能进行微波萃取。(b) 微波萃取用制样杯，一般为聚四氟乙烯材料制成的样品杯。

萃取步骤：准确称取一定量已粉碎的待测样品置于微波制样杯内，根据萃取物情况加一定量的适宜萃取溶剂（不超过 50 ml）。将装有样品的制样杯放到密封罐中，然后把密封罐放到微波制样炉里。设置目标温度和萃取时间，加热萃取直至加热结束。把制样罐冷却至室温，取出制样杯，过滤或离心分离，制成供下一步测定的溶液。

2. 萃取条件的选择

萃取条件主要包括萃取溶剂的选择、萃取温度、萃取时间等。

① 萃取溶剂，微波加热的吸收体需要微波吸能物质，极性物质是微波吸能物质，如乙醇、甲醇、丙酮或水等。因非极性溶剂不吸收微波能，所以不能用 100% 的非极性溶剂作微波萃取溶剂。一般可在非极性溶剂中加入一定比例的极性溶剂来使用，如丙酮-环己烷(1:1 或 3:2)。有时样品可含有一定的水分，或将干燥的样品用水润湿后再加入溶剂进行微波辐射。都能取得好的结果。研究结果表明，萃取溶剂的电导率和介电常数大时，在微波萃取中显著提高萃取率。

② 萃取温度，由于制样杯置于密封罐中，内部压力可达 1 MPa 以上，因此，溶剂沸点比常压下的溶剂沸点提高许多。如在密闭容器中丙酮的沸点提高到 164 ℃，丙酮-环己烷(1:1)的共沸点提高到 158 ℃，这远高于常压下的沸点。这样用微波萃取可以达到常压下使用同样溶剂所达不到的萃取温度，既可提高萃取效率又不至于分解待测萃取物。对有机氯农药微波萃取试验表明，萃取温度在 120 ℃ 时可获得最好的回收率。

③ 萃取时间，微波萃取时间与被测样品量、溶剂体积和加热功率有关。一般情况下，萃取时间在 10~15 min 内。有控温附件的微波制样设备可自动调节加热功率大小，以保证所需的萃取温度，在萃取过程中，一般加热 1~2 min 即可达到要求的萃取温度。

④ 样品杯，对有机氯农药试验表明，用有机物材料制作样品杯，无论是新样品杯还是用过的样品杯，对回收率均无影响。

与传统的样品预处理技术如索氏抽提、超声波萃取相比,微波萃取的主要特点是快速与节能,而且有利于萃取热不稳定物质,可以避免长时间的高温引起样品分解,有助于被萃取物质从样品基体上解吸,故特别适合于快速处理大量的样品。

3. 微波萃取技术的应用^[24]

微波萃取技术已应用于土壤、沉积物中多环芳烃、农药残留、有机金属化合物、植物中有效成分、有害物质、霉菌毒素、矿物中金属的萃取以及血清中的药物,生物样品中农药残留的萃取测定。

(1) 微波萃取农药残留 用微波萃取样品中的农药残留,所选用的溶剂不仅能较好地吸收微波能,而且可有效地从样品中把农药残留成分萃取出来。用异辛烷、正己烷/丙酮、苯/丙酮(2:1)、甲醇/乙酸、甲醇/正己烷、异辛烷/乙腈等作溶剂,在土壤或沉积物有一定湿度的条件下,微波萃取法仅用了3 min,就可获得与 Soxhlet 提取法用6 h才能取得相同的有机氯农药残留回收率。

已应用微波法萃取农药残留的其他样品有肉类、鸡蛋和奶制品,土壤、砂子、吸尘器所得灰尘、水和沉积物、猪油、蔬菜(甜菜、苦瓜、莴苣、辣椒和西红柿),大蒜和洋葱。

(2) 有机污染物的微波萃取 用微波萃取土壤、河泥、海洋沉积物、环境灰尘以及水中的高聚物、多环芳烃、氯化物、苯、除草剂和酚类等有机污染物,一般只需常规萃取方法1/10的溶剂,约萃取5~20 min即可。

(3) 金属及其化合物的微波萃取 土壤、河泥、沉积物、海洋生物和一些植物样品中重金属元素及有毒元素(如锡、汞、铅、锌、砷、锑等)都是需要经常监测的项目。微波萃取法富集和分离这些元素或化合物,不仅试剂消耗少、制样快,而且检测灵敏度高。影响微波萃取不同基体中金属及其化合物的主要因素为萃取温度、溶剂中酸的量、萃取时间和溶剂(甲苯)量。用微波萃取复杂基体中有机金属化合物,不仅方法可行,费用低,而且整个测试分析所需时间可显著缩短到原来的 $1/20 \sim 1/200$ 。

不同基质中元素的微波萃取,有海洋生物中甲基汞和砷,生物和植物样品中铜、镁、锌和铅;河泥中有机砷、有机锡和重金属元素(Cu、Cr、Ni、Pb和Zn);土壤中汞、铅、锌和铜;煤中砷和硒。

此外,微波萃取也用于植物中有效成分的萃取,如粮食和牛奶中维生素B的提取,中药中重楼皂甙的提取,蔬菜类植物中吡咯双烷基生物碱的提取等。在临床上微波萃取主要用于选择性萃取人血或血清中的药物等。

参 考 文 献

- 1 中国环境优先监测研究课题组编.《环境优先污染物》.北京:中国环境科学出版社,1989
- 2 Dimson P, Brocato, D, Majers RE. American Laboratory [J]. 1986, 18 (10): 82
- 3 黄骏雄. 环境样品前处理技术及其进展(二). 环境化学, 1994, 13 (2): 181~192
- 4 张海霞, 朱彭龄. 固相萃取, 分析化学, 2000, 28 (9): 1172~1180
- 5 张萃民, 杨凯. 固相萃取技术在我国环境化学分析中的应用. 中国环境监测, 2000, 16 (5): 53~57
- 6 董玉英, 孙成, 王晓栋, 王连生. 固相萃取技术在水体有机物分析中的应用. 环境科学进展, 1999, 7 (4): 83~90
- 7 刘俊亭. 新一代萃取分离技术——固相微萃取. 色谱, 1997, 15 (2): 118~119
- 8 陈楚良. 固相微量萃取技术. 上海环境科学, 1997, 16 (4): 39~42
- 9 张祖麟, 陈伟琪, 洪华生. 固相微萃取法的应用及其进展. 环境科学进展, 1999, 7 (5): 52~56
- 10 胡振元, 施梅儿. 痕量环境有机污染物分析中的样品前处理技术. 化学世界, 1999, 40 (11): 563~567, 574

- 11 US EPA method 3560-TPHs, March, 1995
- 12 US EPA method 3561-PAHs, March, 1995
- 13 雷润兰, 马英军, 姚渭溪. 超临界二氧化碳萃取环境样品中金属离子的研究进展. 环境科学进展. 1999, 7 (3): 24~31
- 14 黄骏雄. 环境样品前处理技术及其进展 (一). 环境化学. 1994, 13 (1): 95~104
- 15 游静, 王国俊, 俞惟乐. 超临界流体萃取在环境分析中的应用. 色谱. 1999, 17 (1): 30~34
- 16 陈楚良. 超临界流体萃取法. 上海环境科学, 1994, 13 (4): 19~21
- 17 何琳. 超临界流体萃取技术在环境样品前处理中的应用. 上海环境科学. 1997, 16 (4): 36~38, 45
- 18 崔兆杰, 高连存, 李玲等. 超临界流体萃取与其他分析技术的联用. 分析化学. 1997, 25 (12): 1454~1459
- 19 Branabas I J, Dean J R, Hitchen S M et al, Anal.Chim.Acta, 1994, 291: 261~267
- 20 牟世芬, 刘克纳, 阎炎等. 加速溶剂萃取技术及其在环境分析中的应用. 环境化学. 1997, 16 (4): 387~391
- 21 美国 DIONEX (戴安) 公司中国应用研究和技术服务中心. 使用加速溶剂萃取仪萃取环境样品中的多环芳烃 (PAHs). 环境化学. 1997, 16 (6): 608~609
- 22 美国 DIONEX (戴安) 公司中国服务中心. 使用加速溶剂萃取环境样品中的多氯联苯. 环境化学. 1997, 16 (5): 495~496
- 23 卜玉兰, 郭振库. 微波萃取技术. 色谱. 1997, 15 (6): 499~501
- 24 郭振库, 金钦汉. 微波萃取技术. 分析科学学报, 2001, 17 (6): 505~509

第六章 环境有机污染物的色谱法分析

第一节 色谱法概述

一、环境有机分析

环境有机分析的全部工作，概括地讲就是定性分析和定量分析即要解决环境样品存在多少个组分、它们是何种有机化合物；或者是我们感兴趣的“目标化合物”是否存在。其二是有机化合物或目标化合物在环境样品中的含量各是多少。

1. 环境有机定性分析

环境有机定性分析一般分为以下两个步骤。

(1) 初步鉴定 由于环境中有机污染物的组成十分复杂，因而首先要采用有效的分离方法，把样品中各组分分离，然后对各组分进行初步鉴定，即利用色谱的保留值、 R_f 值（比移值）作初步鉴定；用 GC/MS 等技术作初步确定。

(2) 鉴定的确认 为了证实初步鉴定是否正确，还需利用各种鉴定有机化合物的现代方法，作进一步的鉴定分析，这就是所谓的确认。如气相色谱法、红外吸收光谱法、紫外分光光度法、质谱法或气相色谱-质谱法等。

2. 环境有机定量分析

环境有机定量分析有如下的特点。

① 环境样品中，有机污染物含量很低，需采用高灵敏的分析方法。高灵敏的分析方法有两方面的含义：环境样品经前处理后，样品中有机污染物得到分离富集，其浓度能大大增加；高灵敏的现代仪器分析方法。

② 根据样品的实际情况与分析要求，采用不同的仪器分析方法。如组成不很复杂、干扰少、只要求分析某一两个组分的样品，可采用单一的仪器分析方法，如紫外-可见分光光度法、荧光分光光度法、电化学分析法等。组成复杂，并要对多个组分同时进行定量分析，则要用能同时进行分离与定量的仪器分析法和联用技术。如毛细管气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱联用技术等。

二、色谱法

由于大量生产、使用各种有机化合物，以及工业生产、农业生产过程中排放出各种有机化合物，其中有的对人体健康没有毒害作用。而数以千计的有机化合物污染环境，危害人体健康。污染环境的有机污染物一般含量低、性质接近、成分复杂、种类多，如东湖及其自来水中的有机污染物 102 种；苏州河底质中检出的有机物（能定性的）201 种；某地垃圾渗滤液中检出有机物 10 类 93 种；沈阳电线电缆厂 5 个分厂的车间空气和尾气采样监测，累计检出 180 种有机污染物^[1]。

因此，为了能准确有效地监测出环境样品中的有机污染物，就需要使用高灵敏、高选择性可同时测定多组分的现代仪器分析方法。色谱法及其有关的联用技术，可满足环境有机污染物分析的要求，而被广泛应用。如美国环境环保局对 229 种中的 114 种环境优先污染物的监测，就选用气相色谱及液相色谱法。

色谱法又称色层法、层析法等。是一种物理化学分离、分析方法。它是利用不同物质在两相（固定相和流动相）中具有不同分配系数（或吸附系数、渗透性），当两相作相对运动时，这些物质在两相中反复多次分配，从而使各物质得到完全的分离并由检测器检测。

色谱法从不同的角度可以有不同的分类方法，而具有不同的类型。目前，人们多按两相所处的物理状态分类。色谱分离有流动相和固定相。用气体作流动相的叫气相色谱法；用液体作流动相的叫液相色谱法。此外，还有按固定相的形状或性质不同分类；按色谱分离过程的物理化学原理分类等。

1. 气相色谱法

气相色谱法其流动相为气体，固定相有固体吸附剂和有机液体。固体吸附剂品种少、重现性较差，用得较少，主要用于分离分析永久性气体和 $C_1 \sim C_4$ 低分子碳氢化合物。气-液分配色谱的固定液纯度高，色谱性能重现性好，品种多，可供选择范围广，因此，目前大多数气相色谱分析是气液分配色谱。

气相色谱法具有高效、灵敏、快速、能同时分离分析多种组分、样品用量少、应用范围广等特点，它最大的缺点就是不能直接根据色谱峰得出定性结论，而需用已知物的色谱数据对照，才能得到定性结果。此外，对高沸点（沸点在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上）物质，目前用气相色谱分析还有困难。

气相色谱定量分析是依据在一定实验条件下，被测组分的含量与色谱峰高或峰面积成正比的关系进行测定。其方法有归一化法、内标法和外标法。当通过实验求得待测组分的峰高或峰面积即可进行定量。

气相色谱仪主要由载气源、色谱柱、检测器和记录仪四部分组成。检测器是将由色谱柱随载气（流动相）洗出的各组分浓度或量的变化转换为电的信号经放大后输至记录仪。色谱分析的灵敏度和选择性主要取决于检测器的性能。

色谱柱是色谱分离的关键部分，也是色谱仪的核心。内装有固定相。分析用色谱柱主要有填充柱，内径 $3 \sim 6\text{ mm}$ ，通常长 $1 \sim 3\text{ m}$ ，用于一般混合物分析。另一类是把固定相涂敷在毛细管的内壁，柱管中心是空的，称为毛细管柱或称开管柱，通常柱径 $< 1\text{ mm}$ ，长 $10 \sim 100\text{ m}$ 。由于毛细管柱内壁涂敷的液膜很薄，不但减少了液相传质阻力，同时也使相比（柱内气相与液相体积之比）增大。一般毛细管柱的相比要比填充柱大 $10 \sim 100$ 倍，这将带来两大优点。

① 相比大使得组分的分配比（组分调整保留时间与死时间的比值）减少，因此对于同一样品在毛细管柱上可以在更低温度下取得分离，这对固定液的稳定性、方便操作和延长柱子寿命都是有益的。

② 提高了单位时间柱子的分离能力。近代毛细管柱的柱效最高可达 3×10^6 理论塔板数，比填充柱高 100 倍，能在很窄的沸点范围内分离开几百个组分。加上现代不分流进样和冷柱头进样等先进技术的采用，允许注入大量样品和稀溶液，因此，可用于 $\leq 10^{-12}$ 克量级痕量组分的测定，最低检测限比填充柱要低 $1 \sim 2$ 个数量级。已成为环境样品等复杂混合物分离的惟一有效工具，而在环境有机污染物的分析中得到广泛的应用。

2. 毛细管柱色谱-质谱联用技术

由一种分离手段与一种鉴定方法组成的联用技术，是当前仪器分析和分析仪器的发展方向之一。联用技术可以提高分析方法的灵敏度、准确度，增强对复杂混合物的分辨力，获得两种手段分别使用所不具有的功能。目前，在色谱领域中广泛采用的，如气相色谱-质谱

(GC-MS)、液相色谱-质谱 (LC-MS)、气相色谱-傅里叶红外光谱 (GC-FTIR)、液相色谱-核磁共振 (LC-NMR) 等多种联用技术。

质谱分析法是通过对样品离子的质量和强度的测定, 进行成分和结构分析的一种分析方法。被分析物质在高真空中受到电子流轰击或强电场作用, 失去外层电子生成分子离子, 同时某些化学键也发生有规则的裂解, 生成各种具有特征质量的碎片离子。这些带正电荷的离子在磁场中按不同的质荷比 (m/e) 分离, 收集和记录离子信号, 即得到质谱图。由于碎片离子的种类及其含量与原来的化合物的结构有关, 因此从质谱图中可以知道化合物的分子量和有关分子结构的信息, 也就可以确定未知化合物的化学组成和结构。质谱法的特点是鉴别能力强、灵敏度高、响应速度快。不足之处是, 它仅适于做单一的纯样品的定性分析。而实际样品, 尤其是环境样品是很复杂的混合物。质谱法不能直接对它们进行分析。

气相色谱, 尤其是毛细管柱气相色谱, 则是强有力的分离手段, 特别适合于分离复杂的环境有机污染样品。同时, 质谱和气相色谱在工作状态上均为气相动态分析, 除了工作压力之外, 色谱的每一特征都能和质谱相匹配, 且都具有灵敏度高、样品用量少的共同特点。因此, 毛细管柱色谱-质谱联用, 即发挥了毛细管气相色谱的高分辨力, 又发挥了质谱法的高鉴别力, 已成为鉴定未知物结构的最有效工具之一, 广泛应用于环境监测等多个领域之中。

毛细管气相色谱-质谱联用技术中, 质谱仪相当于气相色谱仪的检测器, 而气相色谱仪则成了质谱仪的进样装置。然而, 质谱仪必须在高真空 ($10^{-5} \sim 10^{-6}$ Pa) 条件下操作, 否则电子能量都消耗在大量氮气和氧分子的电离上。样品组分达到质谱仪离子源的真空度为 10^{-3} Pa。而色谱柱出口压约为 10^5 Pa, 可见, GC-MS 工作压力相差 8 个数量级, 因此, 两种仪器联用首先必须解决两部分的连接问题。目前连接的方法有开口分流连接法、分子分离器连接法和直接连接法。3 种连接方法各有优缺点, 选用何种连接方式, 要根据仪器性能、分析样品的情况而定。

选择合适的离子源也很重要。因为选择合适的离子源, 就能得到所需的质谱数据。适用于 GC-MS 联用的离子源主要为电子轰击源和化学电离源。

GC-MS 联用技术在样品的测定过程中, 两种技术同时运作, 操作条件, 如载气的选择、毛细管柱的选择、固定液的选择、进样量等, 需要通过试验选择同时适合于联用技术的最佳状态, 才能取得好的分析结果。

3. 高效液相色谱法

高效液相色谱法是在经典液相色谱法的基础上发展起来的, 采用高压泵, 以加快液相色谱流动相的流动速度; 改进固定相, 以提高柱效; 采用高灵敏度的检测器, 以提高方法的灵敏度。这样, 经典的液相色谱便发展成高效、高速、高灵敏度的液相色谱法。亦称为现代液相色谱法、高效液相色谱法或高压液相色谱法。

高效液相色谱法和气相色谱法在色谱的基本理论、定性和定量的基本原理和方法、可和其他分析仪器联用以及用于复杂混合物的测定是相同的。然而高效液相色谱也有自己的特点。

① 高效液相色谱法使用范围比气相色谱法广。液相色谱法不仅可以分析大多数用气相色谱法能分析的化合物, 也可以分析沸点在 500°C 以上、分子量在 450 以上的物质。高分子化合物、无机物等均可以用高效液相色谱法分析。

② 气相色谱法用气体作流动相, 载气种类较少, 性质也比较相近, 改变载气对柱效和分离能力影响较小。而高效液相色谱法用液体作流动相。液体品种多, 可以是水溶液, 也可

以是有机溶剂，性质差别大，可供选择范围广。流动相对柱效和分析速度都起重要作用。

③ 气相色谱法固定相多是一般固体吸附剂和硅藻土担体及高沸点有机液体，成本较低。高效液相色谱法固定相大都是新型固体吸附剂，化学键合固定相。粒度小，成本较高，样品容量也较高。

④ 仪器原理及结构也有差别。高效液相色谱仪具有高压输液泵，色谱柱也可以不用恒温箱。检测器的结构与检测原理也不同。检测器的结构要复杂些，灵敏度稍低。

高效液相色谱法按分离的物理化学原理，分为如下4种类型。

① 液固色谱。这是用固体吸附剂作固定相，被分析物质在固定相和流动相之间分配。常用的吸附剂是硅胶，包括各种微球硅珠。常用来分析分子量不太大（300～3000），具有极性官能团，极性又不太强的化合物。

② 液-液色谱。即以有机液体作为固定相。为防止两液相混溶，两液相极性必须不同。一般要求固定液对待测组分是一个很好的溶剂，而对流动相是一个不好的溶剂。实际上，固定液大多是极性的，如聚乙二醇， β ， β' -氧二丙腈等，而流动相是非极性的，如烷烃类和醇、醚的混合液。也有用非极性液体作固定液，而用极性液体作流动相。这常称为反相色谱，为防止固定液流失，现在多采用将固定液以化学键合的方式固定在担体表面。用这种固定相的色谱，称为化学键合液相色谱（以BPC表示），担体大多数是各种硅珠。

③ 离子交换色谱。离子交换色谱固定相是离子交换树脂。其中使用最多的是聚苯乙烯阳离子和阴离子交换树脂。流动相也是离子性液体，大都是各种缓冲溶液。不同的物质在流动相中溶解后，生成的离子便在固定相和流动相之间因不同的分配系数。而得到分离。分配系数和实验参数有关。如流动相的pH值、离子电荷、离子半径、离子强度、温度等。离子交换色谱一般用于分离分析离子化合物。如氨基酸、蛋白质、无机离子等。

④ 空间排斥色谱。空间排斥色谱是基于分子大小不同进行分离分析的一种色谱技术。它近似分子筛效应。也有称为排代色谱、排阻色谱或凝胶色谱。其固定相是凝胶。如多缩葡萄糖。聚甲基丙烯酸甲酯、表面多孔玻璃珠等。流动相一般是纯水、各种缓冲溶液、乙醇、丙酮等水溶性溶剂。当试样溶液随流动相流过固定相时，分子量大，分子体积大的分子不能渗透进入凝胶孔穴，较快地被流动相洗出来，较小的分子，可渗透进凝胶的孔穴，分子愈小，渗透进孔穴愈深，洗出愈慢，这样，样品中各组分按分子大小，先后由柱中洗出而分离。排斥色谱是分离、鉴定高分子量化合物的有效手段。可分离、鉴定分子量（ 7×10^2 ）～（ 1.5×10^8 ）的高分子化合物。

在高效液相色谱法中，为了提高柱效和分析速度，特别是缩短强保留化合物的保留时间，改善洗出峰形，常采用梯度淋洗技术。梯度淋洗，亦称为溶剂程序改变。就是在色谱分析过程中改变流动相的化学成分，从而改变流动相的极性或离子强度等。它具有如下的优点：（a）缩短总的分析时间，可提高分析速度几倍至十几倍。（b）提高分离度。（c）改善色谱峰形状，减少拖尾。（d）提高柱效，峰形扩张小，降低最低检出量。

目前，高效液相色谱法已成为环境有机污染物分析不可缺少的重要分析方法之一。

第二节 环境有机污染物的气相色谱分析

一、酚类化合物

1. 吸附富集-气相色谱测定大气中的酚类化合物²⁾

用GDX-502为酚的定量吸附剂，在常温下采集试样，用氯仿解析后，在以液晶PBOB

为固定液的色谱柱上，苯酚、邻甲酚、2,6-二甲酚、间甲酚、对甲酚、2,5-二甲酚、3,5-二甲酚和3,4-二甲酚等能得到很好的分离。10 倍量苯酚的正己烷、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、丙苯、甲基异丁酮、苯乙酮、苯胺、丙酮、吡啶等不干扰测定。变异系数小于 10%，最低检出浓度 0.01 mg/m^3 ，利用该方法调查了炼油厂排放废气及其周围大气中酚类化合物的类别和含量。而且该方法还适用寒冷季节及远距离现场采样。

(1) 主要仪器及试剂 SP-501 型气相色谱仪 (FID 检测器)，(鲁南化工仪器厂)；KB-120 空气采样泵 (崂山电子仪器试验所)。

GDX-502 (天津化学试剂二厂)、液晶 PBOB (上海试剂三厂)；白色 405 硅烷化担体 (大连催化剂厂)；苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、2,6-二甲酚、2,5-二甲酚、3,5-二甲酚、3,4-二甲酚，系分析纯或色谱纯试剂。

(2) 操作步骤 取 3 ml 经预处理的 GDX-502 吸附剂装入自制采样管内，以 7 L/min 流速采集一定体积气样。常温下，用 10 ml 氯仿浸泡 10 min，然后以 1 ml/min 的淋洗速度解析试样并定容于 10 ml 容量瓶中。淋洗液直接进行色谱分析，出峰依次为：苯酚、邻甲酚、2,6-二甲酚、间甲酚、对甲酚、2,5-二甲酚、3,5-二甲酚、3,4-二甲酚。采用相对保留值定性，外标法定量。

分析条件确定为：以 GDX-502 为采样吸附剂，采样流速为 7 L/min 。色谱固定液为 PBOB，柱温为 120°C ，载气 (N_2) 流速为 20 ml/min 。

2. 环境水质中酚类优先监测物的气相色谱法测定^[3]

酚是一极性有机污染物，用气相色谱法测定，一般先将酚类衍生化，生成相应的酯类，以降低酚类的极性，提高挥发性以利气相色谱测定和提高回收率。酚类较好的衍生化剂为五氟苯甲酰氯和七氟丁酸酐。而五氟苯甲酰氯最灵敏，该方法选用较廉价易得的乙酸酐作衍生剂，用甲苯萃取，氢火焰检测器 (FID) 测定。地表水、工业污水中 6 种酚类的检测限为 $0.6 \sim 7 \text{ mg/L}$ 。适用于地表水和污水中酚类的监测。

(1) 仪器及试剂 Varian-6000GC，配有氢火焰 (FID) 检测器；色谱柱：(a) $2 \text{ m} \times 2 \text{ mm}$ 玻璃柱，填充 1% SP-1240 DA/chromosorb W AW DMCS 80~100 目；或填充；(b) 1.5% OV-17/2% OV-210/chromosorb W AW DMCS 80~100 目。

色谱标准物：2-Nitrop; 4-Nitrop; PCP; 2,4-DCP; 2,4,6-TCP; phen; m-Cremol 均为色谱纯。

常用试剂：甲苯，乙酸酐，碳酸钾，氯化钠，无水硫酸钠 (400°C 4 h)，石油醚，试剂水。

6 种酚类标准贮备液及其他溶液：每种酚类均称取 100 mg，用试剂水定容 100 ml，浓度为 $1000 \mu\text{g/ml}$ ；20% 碳酸钾溶液。

(2) 操作步骤 低浓度水样 (地下水、饮用水)

取水样 100 ml (或 1000 ml)，调 pH 值至中性，加 1.0 g 碳酸钾，溶解后加入 25 ml 石油醚，分离碱、中性有机物，弃去有机相。加入 0.8 ml 乙酸酐，在 30°C 水浴中保持 3 min，然后加入 10 ml 甲苯振荡萃取 1 min，有机相经无水硫酸钠漏斗干燥后收集在有 1.0 ml 刻度的浓缩管中。在干燥氮气吹拂下，蒸发至 1.0 ml，取有机相进行色谱分析。

高浓度水样 (工业污水)

调节水样 pH 值至中性，取水样 1.0 ml，加入适量的碳酸钾，使水样中碳酸钾浓度为 1%，加入 1.0 ml 石油醚，分去碱、中性有机物，加入 50 μl 乙酸酐和 1.0 ml 甲苯，在

30 ℃ 水浴中保持 3 min, 静置, 离心分离有机相, 待分析。若水样浑浊, 须过滤。

(3) 色谱条件 色谱柱①: 高纯氮 35 ml/min, 空气 300 ml/min, 氢气 25 ml/min。温度: 柱温从 90 ℃ 以 10 ℃/min 的速率升至 200 ℃, 汽化室 250 ℃, 检测器 330 ℃。色谱柱②及岛津系列仪器: 载气 30 ml/min, 空气 300 ml/min, 氢气 25 ml/min。柱温: 从 140 ℃ 以 6 ℃/min 升至 170 ℃, 汽化室 250 ℃, 检测器 250 ℃。

(4) 绘制标准曲线 用 6 种酚类的标准贮备液配制一个含 6 种酚的混合标准液, 每种酚的浓度均为 100 $\mu\text{g/ml}$ 。用此混合标准液稀释一个浓度系列: 10 $\mu\text{g/ml}$, 1 $\mu\text{g/ml}$, 0.5 $\mu\text{g/ml}$, 0.1 $\mu\text{g/ml}$, 0.05 $\mu\text{g/ml}$, 0.01 $\mu\text{g/ml}$, 0.005 $\mu\text{g/ml}$ 。按上述步骤衍生化, 用甲苯提取。以峰高和浓度为坐标, 绘制标准曲线, 并考察各种酚的线性范围。水样中的酚用外标法定量。

3. 溴化衍生气相色谱法测定环境水体中痕量苯酚^[4]

以溴水为衍生化试剂, pH 值 3~7.5 时, 使苯酚转化为三溴酚。以抗坏血酸为稳定剂, 甲苯为萃取剂, 以 FFAP 或 SE-30 大口径石英毛细管柱及电子捕获检测器, 气相色谱法测定环境水体中痕量苯酚, 检测限为 0.01 $\mu\text{g/L}$; 水样加标回收率为 95%~102%; 相对标准偏差为 1.6%; 工作曲线的线性范围 0.01~40 $\mu\text{g/L}$ 。相关系数为 0.9998。

(1) 仪器及试剂 GC-9A 型气相色谱仪, 配 ECD 检测器; C-R3A 数据处理机, (日本岛津公司); FFAP 或 SE-30 大口径石英毛细管柱, 10 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 2 μm (自制)。0.5% 溴水溶液: 取 0.1 g 溴水, 0.16 g 溴化钾溶于 20 ml 无酚水中; 1% 抗坏血酸溶液: 取抗坏血酸 0.2 g 溶于 20 ml 无酚水; 苯酚标准储备液: 1000 mg/L 苯酚乙醇溶液; 工作液为含苯酚 5 mg/L 的乙醇溶液; 其他试剂均为分析纯。

(2) 实验步骤 色谱条件: 柱温, 190 ℃ (用 FFAP 柱)、160 ℃ (用 SE-30 柱); 汽化室温度为 250 ℃, 检测器温度为 250 ℃, 载气为高纯氮气, 柱前压 600 kPa, 分流比为 5:1。

水样测定: 取水样 25 ml 于具塞试管中, 调 pH 值 3~7.5, 加入溴溶液 2 滴, 立即摇匀, 滴加 1% 抗坏血酸溶液 2 滴并摇匀, 准确加入 2.00 ml 甲苯振荡萃取 20 s, 静置分层, 取有机相 4 μl 注入气相色谱仪中测定。

工作曲线: 将苯酚储备液用无酚水配制成含苯酚 0 $\mu\text{g/L}$ 、0.1 $\mu\text{g/L}$ 、0.4 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、40 $\mu\text{g/L}$ 的溶液, 按水样测定方法操作。

4. 用完全甲基化和毛细管气相色谱测定污水、污泥和悬浮颗粒物中的五氯苯酚^[5]

五氯酚 (PCP) 20 世纪 30 年代后期, 作为木材防腐剂而被引用, 此后它和其他氯酚广泛被用作杀菌剂、除草剂等。PCP 对水生物有毒害作用。在饮用水中引起腐败和臭味等。

大量海水和悬浮颗粒物中五氯酚 (PCP), 在四丁基氢氧化铵 (TBAOH) 存在下用甲基碘甲基化, 甲基衍生物五氯苯甲醚, 用配有电子捕获检测器的毛细管气相色谱测定, 分析方法的回收率和标准偏差分别为 78% 和 4.6% ($n=17$)。

(1) 仪器及试剂 气相色谱仪 Varian 3500 型; 色谱柱为 CPSIL8CB, 50 m $\times$ 0.22 mm。自动进样器 Varian 8035 型。

色谱条件: 柱头进样, 进样体积 0.5 μl 。进样器温度程序: 从 120 ℃ 以 10 ℃/min 升至 260 ℃; 柱温度程序: 从 120 ℃ 以 3 ℃/min 升至 170 ℃; 再以 20 ℃/min 升至 270 ℃。检测器为 ECD, 温度 330 ℃。载气为氢气, 流速 25 cm/sec。

试剂: 正己烷和丙酮经玻璃蒸馏, 二氯甲烷和异辛烷为 HPLC 级, 五氯酚 99%, 标准溶液配在异辛烷中; 五氯苯甲醚 99%, 标准溶液配在异辛烷中; 二氯苯甲基己基醚

(DCBE6) 99%, 标准溶液配在异辛烷中; 四丁基氢氧化铵 (TBAOH) 40% 水溶液; 0.05MTBAOH 配制在 5 mol/L 氨水溶液中; 甲基碘, 氢氧化钠, 硫酸, 无水硫酸钠 (在 200 °C 干燥 4 h) 等。

(2) 采样和样品预处理 采样用不锈钢过滤—萃取仪进行。海水 (30 L) 通过 1 μ m 玻璃纤维过滤器过滤, 滤液中的有机污染物用戊烷 (500 ml) 和 20 ml 5 mol/L 硫酸萃取。戊烷萃取液用 Na_2SO_4 干燥, 净化前用清洁的空气流蒸发减容。

过滤器保留的颗粒物用 0.2 mol/L H_2SO_4 (1.5 ml) 酸化, 在索氏提取器中用正己烷: 丙酮 40:60 的溶剂 100 ml 提取 4 h, 萃取回流完成后, 水/丙酮相用稀 H_2SO_4 洗, 分离正己烷, 用 Na_2SO_4 干燥。从颗粒物得到的萃取液用与水萃取液相同的方法处理。

(3) PCP 萃取液分离与净化 含有 PCP 的正己烷 (30 ml) 溶液, 用 0.01 mol/L NaOH 水溶液 (50 ml) 在分液漏斗中萃取, 重复萃取 2 次, 含有五氯酚的水相, 用 H_2SO_4 酸化至 pH 值为 1.5, 用正己烷 (30 ml) 反萃取 3 次使之进入有机溶剂。

(4) 甲基化 1 ml 含有 230 ng/g PCP 正己烷溶液同时加入甲基碘 (MeI) 和 TBAOH, 加热至 40 °C 或机械振荡 30 min, 当反应完全后, 多余的试剂加入蒸馏水并振荡待分层后除去, 分离出有机溶剂并用 Na_2SO_4 干燥, 溶剂改为异辛烷, 并加入内标 (1 ml 二氯苯甲基己基醚), 测定前, 样品转移至自动进样器小瓶中, 用 GC-ECD 测定。五氯苯甲醚用 GC-CED 测定。回收率直接和五氯苯甲醚校正溶液比较计算。

这个方法已被应用于两个不同地方的采样试验。

5. 用超临界流体萃取和固相萃取分析水中酚类污染物^[6]

酚类是水中广泛存在的污染物, 当用气相色谱测定地表水或饮用水中的酚类时, 由于其浓度较低, 测定前需要预富集。本方法是将固相萃取和超临界流体萃取技术相结合用于水样中微量酚的分析。

(1) 仪器与试剂 超临界流体萃取仪 (自制), 1102 气相色谱仪 (上海分析仪器厂); 3390 积分仪 (美国惠普公司)

分析纯 95% 乙醇, 无水甲醇, 丙酮, 二氯甲烷, 苯 (天津试剂二厂), 苯酚 (上海五四化学试剂厂), 邻氯酚, 对氯酚 (上海试剂三厂), 邻硝基酚 (北京化学试剂厂), 对甲酚, 对二甲酚 (The British Drug House LTD.), 99.997% CO_2 (山东龙口侨丰化工厂)。

吸附剂: GDX-301 (粒径 0.18~0.75 mm, 天津试剂二厂)。

(2) 实验步骤

① 吸附剂处理: 吸附剂依次经丙酮、甲醇淋洗后, 在 200 °C 下通高纯氮活化 8 h。

标样的制备: 将各组分配成一定浓度的乙醇溶液, 取适量加入 1 g 吸附剂中, 放置 10 h 后制得吸附浓度为 $(5.53\sim8.92) \times 10^{-5}$ g/g 各组分的标准样品。

② 固相萃取实验: 将适量各组分的乙醇溶液稀释于 1 L 蒸馏水中并调 pH=2, 制得组分浓度为 $(1.1\sim1.78) \times 10^{-7}$ g/ml 的水样。吸附柱中装入 1 g 已活化的 GDX-301。吸附剂床约 10 cm 高, 水样以 15 ml/min 的速度通过吸附柱, 富集有酚的吸附剂干燥, 提供给下一步超临界流体萃取用。

③ 超临界流体萃取: 将 1 g 固相萃取吸附有酚的吸附剂置于萃取池中, 并加入 0.4 ml 甲醇改性剂, 18.5 MPa; 60 °C 萃取 30 min, 被萃取的组分经一根 35 cm $\times$ 50 μ m 内径的弹性石英毛细管阻尼器, 收集于含 9.75×10^{-5} g 对甲酚为内标的乙醇收集液中。

④ 气相色谱分析: 收集液以毛细管气相色谱进行分析, 色谱柱为 23 m $\times$ 0.32 mm 内径

SE-54 交联石英毛细管柱, 检测器 (FID) 和进样器温度均为 260 ℃, 柱温 85 ℃ (保持 3 min), 以 20 ℃/min 升至 210 ℃。

在上述富集和测定条件下, 1 L 酸性水样中 10^{-7} g/ml 级的苯酚、邻硝基酚、邻氯酚、对氯酚、对二甲酚、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚, 除苯酚外, 其他组分回收率从 69.2% ~ 92.9%。

二、挥发性有机污染物

1. 空气和废气中醛酮污染物的气相色谱测定^[7]

空气和废气中的醛和酮用 2,4-二硝基苯肼酸性饱和溶液吸收, 所生成的腙衍生物用毛细管气相色谱分析。方法预处理回收率在 94% 以上, 最低检测限为 0.05 ~ 0.1 ng, 醛 (或酮) 腙线性范围为 10 ~ 100 mg/L, 相关系数均在 0.9990 以上。对甲醛车间空气 (青岛) 进行实际采样分析, 甲醛和乙醛平行测定相对标准偏差均在 5% 以内, 加标回收率为 95% ~ 98%。表明方法可适用于空气和废气中挥发性和半挥发性醛和酮类化合物的测定。

(1) 试剂和标准样品 甲醛 (36% ~ 38% 水溶液)、乙醛 (40% 水溶液)、丙烯醛、丁醛和苯甲醛均为分析纯; 正戊醛为优级纯; 丙酮、丁酮和苯乙酮均为分析纯。

2,4-二硝基苯肼 (DNPH), AR; 二硫化碳, AR, 现用现蒸; 双蒸水用前现蒸。

2,4-二硝基苯肼吸收液: 用 1 mol/L 硫酸溶解适量 2,4-二硝基苯肼固体, 制成饱和溶液, 用 1/10 (V/V) 二硫化碳提取两次, 吸收液应在采样前 48 h 内制备纯化。

(2) 仪器及其条件 气相色谱仪为美国 PE9000 Autosystem GC。色谱柱为 SE-54 毛细管柱, 长 25 m, 内径 0.32 mm; 检测器为电子捕获检测器。柱温 220 ℃ 恒温; 汽化温度 270 ℃; 检测器温度 375 ℃; 载气为 N_2 , 40 ml/min, 分流比 1:50。进样量 1 μ l。

(3) 实验方法 采用两支 U 型多孔玻板吸管串联采样空气样品, 吸收管内装入 10 ml, 2,4-二硝基苯肼吸收液, 采样装置为空气采样器, 转子流量计以皂膜流量计校准, 采样速度为 0.5 ~ 1.0 ml/min, 采样时间为 10 ~ 60 min。

样品采集后, 定量转移到 100 ml 分液漏斗中, 用 2 $\times$ 5 ml CS_2 萃取, 有机层转移到 25 ml 容量瓶中, 以 CS_2 定容到 25 ml, 用相对保留时间定性, 用外标法定量。

2. 吹脱-捕集气相色谱法测定底质中易挥发性有机物^[8]

用吹脱-捕集气相色谱法测定底质中 25 种易挥发有机污染物。方法回收率在 96% ~ 105% 之间, 最低检出浓度为 0.3 ~ 14.5 μ g/kg, 变异系数在 2.7% ~ 5.3% 之间。

(1) 仪器及试剂 HP-6890 气相色谱仪, 具 FID 检测器; HP-7695 吹脱-捕集仪; 试剂水: 去离子水用高纯氮吹气 2 h 后, 用吹脱-捕集气相色谱法测定试剂水空白走基线。

(2) 测定条件

① 气相色谱条件。柱 1: HP-624 弹性毛细石英柱, 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 1.6 μ m; 分流进样, 分流比 10:1; 载气 (高纯 N_2) 柱流量 2.0 ml/min, 氢气流量 40 ml/min, 空气流量 450 ml/min; 进样口温度 200 ℃, 检测器温度 250 ℃, 柱箱程序升温, 35 ℃ 保持 5 min, 后以 8 ℃/min 升至 140 ℃, 保持 10 min。

柱 2: HP-INNOWax 弹性毛细石英柱, 30 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 1.0 μ m; 分流进样, 分流比 10:1; 载气 (高纯 N_2) 柱流量 5.1 ml/min, 氢气流量 40 ml/min, 空气流量 450 ml/min; 进样器温度 200 ℃, 检测器温度 250 ℃, 柱箱程序升温, 45 ℃ 保持 3 min, 后以 10 ℃/min 升至 140 ℃, 保持 10 min。

② 吹脱-捕集条件。5 ml 吹脱瓶, 捕集管 (12 cm $\times$ 1/8") 内填 Tenax, 吹脱气 (高纯

N₂) 流量 40 ml/min, 吹脱时间 11 min, 脱附温度 180 ℃, 脱附时间 2 min, 烘烤温度 225 ℃, 烘烤时间 5 min。

(3) 测定步骤

① 标准曲线

a. 标准储备液的制备: 用微量注射器分别取 1.0 μ l 的各标准试剂以甲醇为溶剂, 定容至 10 ml。

b. 标准溶液的制备: 用微量注射器分别取 0.5 μ l、2.0 μ l、4.0 μ l、6.0 μ l、10.0 μ l 于 100 ml 容量瓶中, 用试剂水稀释定容。

标准曲线的绘制: 分别取上述各标准溶液 5.0 ml 注入吹脱瓶中, 在上述色谱条件及吹脱、捕集条件下测定峰面积 (PA·S), 以样品浓度和峰面积作回归方程。

② 样品分析

a. 底质样品的采集: 底质样品采好后, 马上用聚四氟乙烯塑料袋密封, 湿样送实验室尽快分析。

b. 底质样品的初测: 由于底质样品的未知性, 有些样品可能含有较高的挥发性有机污染物, 如直接取样进行吹脱-捕集 GC 分析, 那就会污染吹脱-捕集系统, 因此对所有底质样品在做吹脱-捕集 GC 分析前应进行初测。我们采用常温下顶空进样初步确定各底质样品中易挥发性有机污染物含量范围。

c. 不同含量底质样品的分析: 对于挥发性有机污染物含量 < 0.1 mg/kg 底质样品, 可取 0.5~2.0 g 被测底质样品加至吹脱瓶中, 加入 5 ml 试剂水进行吹脱-捕集 GC 分析; 对于高含量的底质样品可先加甲醇提取, 再取一定量的提取液用试剂水稀释至 5 ml 进行吹脱-捕集, GC 分析。在上述色谱条件及吹脱-捕集条件下测定各挥发性有机物的峰面积和保留时间, 以保留时间定性, 以峰面积定量。

如果测定结果以干重表示, 在色谱分析被测底质样品的同时, 另称重一份被测样品以测定水分。结果列于表 6-1。

表 6-1 25 种有机物回收率、精密度、最低检出浓度

有机物名称	回收率/%		变异系数 /%	最低检出 浓度/(μ g/kg)
	底质样 1	底质样 2		
二氯甲烷	101.0	98.6	2.8	3.5
三氯甲烷	105.0	101.0	2.9	6.0
四氯化碳	99.6	99.4	3.1	8.0
1,1-二氯乙烷	99.8	99.6	3.2	1.5
1,2-二氯乙烷	97.5	98.3	3.5	1.7
1,1,1-三氯乙烷	98.5	99.1	3.7	3.0
1,1,2-三氯乙烷	98.7	98.6	4.1	3.2
1,2-二氯丙烷	99.6	99.5	4.6	1.3
1,1,2,2-四氯乙烷	97.5	97.0	5.3	7.2
1,1-二氯乙烯	96.7	96.6	4.0	1.5
三氯乙烯	97.9	98.3	3.0	3.0
四氯乙烯	99.7	99.1	5.1	3.3
溴乙烷	98.5	98.7	5.2	7.3
溴仿	96.2	96.0	2.7	14.5
苯	100.1	100.8	2.8	0.3

续表

有机物名称	回收率/%		变异系数 /%	最低检出 浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
	底质样 1	底质样 2		
甲苯	100.2	100.6	2.7	0.4
乙苯	100.1	100.4	2.7	0.5
间二甲苯	99.8	99.8	2.8	0.5
对二甲苯	99.7	99.6	2.7	0.5
邻二甲苯	99.0	99.2	2.7	0.5
氯苯	98.4	99.1	2.9	0.7
邻二氯苯	97.6	96.4	2.9	0.9
间二氯苯	97.8	98.2	4.9	0.9
对二氯苯	98.1	98.0	4.7	0.9
1,2,4-三氯苯	96.2	96.1	5.1	1.1

3. 土壤中半挥发性有机物的 GC/MS 分析^[9]

参照美国 EPA625 方法, 对萧山经济技术开发区的土壤中的半挥发性有机物, 采用 GC-MS 测定。具有准确、稳定、省时的优点。

(1) 样品制备 在萧山经济技术开发区挖土样 5 kg, 盛于密封的铁罐中, 在 30 天内分析完毕。

称取上述土样 10 g, 加无水 Na_2SO_4 干燥剂拌和成粒状, 放入索氏抽提器中, 用正己烷与二氯甲烷之比为 25:75 (V/V) 混合溶剂 300 ml 抽提 24 h, 将抽提液用旋转蒸发器浓缩至约 1 ml, 改用氮气吹至 1 ml 以下, 用重蒸二氯甲烷准确校正体积至 1 ml, 供 GC-MS 分析。

分别配制浓度为 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的甲苯、邻苯二甲酸二丁酯、正辛烷标准溶液, 供作定量标准曲线。

(2) 分析条件

① 仪器。Finnigan Mat 4510 色质联用仪。

② 色谱条件。SE-5430 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$ 石英毛细管柱, 分离器温度 270 $^{\circ}\text{C}$, 汽化器温度 270 $^{\circ}\text{C}$, 初始柱温 60 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min, 以 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率程序升温至 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 15 min, 载气 He, 分流比 15:1, 进样量 1 μl 。

③ 质谱条件。电离方式 EI, 电子轰击能量 70 eV, 电子倍增器电压 1100 V, 灯丝发射电流 0.25 mA, 扫描质量范围 45~550 u, 扫描时间 1 s。

定性主要采用计算机检索, 保留时间对照及文献参照。定量采用特征离子 (甲苯的特征离子为 m/e 91, 邻苯二甲酸二丁酯的特征离子为 m/e 149, 正辛烷的特征离子为 m/e 57) 峰面积与浓度作校正曲线的外标法。所得结果列于表 6-2。

表 6-2 土壤中有机化合物的定性定量

扫描号	化合物名称	含量 /(mg/kg)	扫描号	化合物名称	含量 /(mg/kg)
253	二甲苯	0.10	363	异丙苯	0.03
257	乙苯	0.04	377	丙苯	0.02
273	1,3,5,7-环辛四烯	0.03	393	连三甲苯	0.055
325	二环[3,1,1] 3,6,6-三甲基-2-庚烯	0.05	396	正癸烷	1.46

续表

扫描号	化合物名称	含量 /(mg/kg)	扫描号	化合物名称	含量 /(mg/kg)
428	均三甲苯	0.045	958	异十七烷	5.46
466	1-甲基丙基苯	0.15	961	磷酸三丁酯	1.85
489	1-甲基-3-(1-甲基乙基)苯	0.18	967	异十七烷	1.10
497	2-乙基-1,4-二甲基苯	0.16	993	正十七烷	9.72
505	丁苯	0.01	997	姥鲛烷	4.10
510	正十一烷	3.64	1055	正十八烷	8.98
521	邻二乙苯	0.015	1060	植烷	4.06
536	间二乙苯	0.02	1100	邻苯二甲酸二异丁酯	0.43
569	对二乙苯	0.02	1114	正十九烷	8.94
611	正十二烷	4.0	1127	邻苯二甲酸丁基异丁基酯	0.23
624	1,3-二甲基-5-异丙基苯	0.06	1156	邻苯二甲酸二丁酯	2.38
633	1,2,3,4-四氯化甲苯	0.02	1170	正二十烷	6.76
701	正十三烷	5.22	1223	正二十一烷	5.14
783	正十四烷	1.0	1274	正二十二烷	2.82
797	2,7-二甲苯	0.36	1323	正二十三烷	1.86
829	异十五烷	3.38	1373	正二十四烷	1.41
858	正十五烷	9.72	1427	正二十五烷	1.30
872	2,6-二叔丁基苯酚	0.23	1472	邻苯二甲酸二异辛酯	0.10
927	正十六烷	10.14	1501	正二十六烷	1.16
935	2,3,6-三甲苯	0.30	1542	正二十七烷	0.90

4. 固相微萃取环境水样和土壤气体中挥发性有机化合物的分析^[10]

固相微萃取 (SPME) 的基本原理是平衡。研究结果表明, 水样中腐殖酸和悬浮无机氧化物, 不影响水中挥发性有机化合物 (VOCs) 的 SPME 分析。而盐类对萃取效率有正影响, 因此, 为了提高方法的灵敏度, 可加入一般的盐类。在所有情况中, 线性关系好, 重复分析的精密度其平均标准偏差约为 5%, 检测限在 ng/L 范围内。同时对通过含有 1g/L TiO₂ 水样的干扰研究, 在该范围内也不干扰测定。这样 SPME 可应用于 TiO₂ 催化降解机理研究的水样中。

(1) 腐殖酸和悬浮无机氧化物对 SPME 干扰试验 为了研究盐类、腐殖酸和悬浮无机氧化物对 SPME 分析的影响, 掺料水样含有环境水样中经常遇到的挥发性有机化合物 (VOCs) 1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯和四氯乙烯三种化合物。水样制备于 2 ml 带有聚四氟乙烯衬垫隔膜的螺旋盖的玻璃瓶中, 纯化合物 (Supelco) 用于在甲醇中含有每种 VOCs 分别为 1 mg/L 和 100 mg/L 的两种掺料溶液的制备, 为了使每种 VOCs 浓度为 1 μg/L, 10 μg/L, 50 μg/L, 200 μg/L 和 1000 μg/L, 用微量注射器将这些溶液的适当体积掺料到纯 Milli-Q 试剂水 (Millipore) 中, 试剂水含有 4% (W/W) NaCl, 5 mg/L 腐殖酸 (Aldrich), 1 g/L TiO₂ 和 0.1 mol/L NaClO₄ [约 1.2% (W/W)], 1 g/L TiO₂ 溶液, 同时保持样品中甲醇含量低于 1%。

SPME 操作是在 20 ℃ 不搅拌, 用涂有 100 μm 厚的聚二甲基硅氧烷 (supelco) 的石英纤维 (fibre) 萃取 30 min。然后立即直接进入 HP5890 系列 II GC 进样孔、关闭分流, 于 250 ℃ 解吸 5 min。GC 分离在 50 m×0.22 mm 内径膜厚 0.25 μm 的 HF-8 毛细管柱 (SGE) 上进行, 用 H₂ 作载气, 流速恒定在 40 cm/s GC 恒温箱在下列温度程序进行: 40 ℃ 保持 5 min, 随后以 8 ℃ /min 升至 150 ℃, 然后以 50 ℃ /min 升至 250 ℃, 保持 3 min, 电子

捕获检测器 (ECD) 温度为 300 ℃, 含有 10% 甲烷的氩气作配气。

(2) 地下水样的 SPME 萃取试验 用一种用于地下水样萃取的装置采样。首先 SPME 石英纤维 (萃取头) 伸出针筒外, 旋动螺杆固定位置, 然后将伸进地下水监测井水面下, 以使探头充满水, SPME 过程发生, 经过一个适当的平衡时间后, 探头提出水面, 石英纤维立即在便携式的 GC 或移动实验室的 GC 中解吸。接近地下水表面的土壤气体的分析, 也可以用安装有敏感的探头采集气体样。

为了定量分析, 用涂有 100 μm 厚的聚二甲基硅氧烷 (supelco) 的石英纤维, 直接在地下水井或从采样点收集于 40 ml 预先净化的螺旋带聚四氟乙烯垫圈的瓶中的水样, 不搅拌萃取 30 min。直接进入移动实验室中 Varian 3400 GC 进样口, 230 ℃ 进行解吸。一支 30 m $\times$ 0.25 mm (内径) supelco SPB-5 膜厚 0.25 μm 的毛细管柱用于 GC 分离, GC 恒温箱以下列温度程序进行操作。35 ℃ 保持 5 min, 随后以 8 ℃/min 升至 220 ℃, 然后以 30 ℃/min 升至 270 ℃, 保持 3 min, He 气作载气, 柱头压力为 20 psi^① (约 1 ml/min)。GC 联接到 (输送管 270 ℃) 电子冲击式、在 1.5 s 从 50 m/e 扫描到 350 m/e 的 Finnigan ITS-40 质谱仪 (MS)、校正曲线由 1~6 种浓度在 500 ng/L~500 $\mu\text{g/L}$ supelco VOC 混合物加样的 SPME 分析制作。要求实验条件和地下水 SPME 分析完全一样, 定量是基于每种 VOC 特征质谱峰面积的基础上。

5. 固相微萃取-气相色谱-质谱联用法测定饮用水中苯类化合物^[11]

以 100 μm PDMS (聚二甲基硅氧烷) 萃取针提取、浓缩、并用气相色谱-质谱联用法, 测定饮用水中苯、甲苯、氯苯、乙苯、对二甲苯、苯乙烯、异丙苯、丙苯、1,2-二氯苯类化合物。萃取时间经优化选定为 8 min, 热解析时间设定为 2 min, 该方法的相对标准偏差小于 5%, 线性范围为 20~10000 ng/ml, 多数化合物的检测限低于 5 $\mu\text{g/L}$ 。饮用水样品检测显示, 样品加标回收率范围在 84% 至 110% 以内。线性回归系数 0.996~0.999 之间, 整个检测过程仅需 10~20 min。

(1) 试剂和仪器

① 试剂。苯、甲苯、氯苯、乙苯、对二甲苯、苯乙烯、异丙苯、丙苯、1,2-二氯苯, 色谱纯, 美国 Sigma-Aldrich 公司。

100 $\mu\text{g/ml}$ 混合标准贮备液 (甲醇): 分别准确称取各化合物, 溶解于色谱纯甲醇 (天津特纳) 中, 使其浓度为约 1000 $\mu\text{g/ml}$, 再分别精确量取各化合物适量于同一容量瓶中, 以甲醇稀至刻度, 使混合标准液浓度为 100 $\mu\text{g/ml}$ 。

10 $\mu\text{g/ml}$ 混合标准贮备液 (水): 以超纯水 (美国 Millipore 公司) 稀释, 其他步骤同上。

② 仪器。SPME 装置及顶空瓶, Supelco 公司; 气相色谱仪, GC6890, 美国安捷伦公司 (原美国惠普公司); 气相色谱-质谱联用仪, GC/MSD5973, 美国安捷伦公司。

分析参数: 使用 30 m $\times$ 250 μm $\times$ 0.25 μm HP-5MS 毛细管色谱柱, 起始温度为 35 ℃, 保持 5 min, 以 3 ℃/min 升至 60 ℃, 然后以 8 ℃/min 升至 180 ℃, 其他参数为: 进样口温度 200 ℃, FID 检测器温度 250 ℃, 分流比 30:1, N₂ 和 He 流速 1.8~1.5 ml/min; 质量数范围 50~350 amu, EM 电压 1800 mV, MS 源温度 230 ℃, 四极杆温度 150 ℃。

(2) 实验步骤 在 20.0 ml 顶空瓶中加入 10.0 ml 待测物 (标准或样品溶液), 在选定条件下加热并搅拌, 用 100 μm PDMS 萃取针顶空萃取 8 min, 在色谱进样口热解析 2 min,

① 1 psi = 6894.76 Pa。

以 FID 检测器分析检测，以色谱峰保留时间定性，出峰顺序以 GC/MSD 确认，外标法定量计算，出峰顺序依次为苯、甲苯、氯苯、乙苯、对二甲苯、苯乙烯、异丙苯、丙苯和 1,2-二氯苯。

6. 挥发性有机化合物膜萃取和流动气相色谱联用分析^[12]

膜萃取和 mobile Airmobtx 联用，成为测定 BTEX（苯、甲苯、乙苯、二甲苯）和水中其他挥发性化合物的合适方法。用 0.3 m 长、内径 0.7 mm 和壁厚 100 μm 的硅空心纤维获得最高萃取效率，最佳的萃取条件为：搅拌速度保持在 1000 r/min，萃取温度 20 $^{\circ}\text{C}$ 。比较高温度不仅提高萃取率，也增加水渗入膜中，最大方法线性动态范围跨两个数量级（0.1 ~ 10 $\mu\text{g/L}$ ），检测限对苯为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ，对所有其他 BTEX 化合物为 0.1 $\mu\text{g/L}$ ，使用内标定量，方法的相对标准偏差是 5% ~ 10%，基体干扰研究表明，用 NaCl 饱和明显提高所有 BTEX 化合物的萃取率，其他基体组分，如腐殖酸、洗涤剂、溶剂或不同的 pH 值，仅提高乙苯、间二甲苯和邻二甲苯的萃取量。

地下水中苯、三氯乙烯和氯苯用该联用的膜萃取方法测定和传统的顶空-GC-FID 的测定结果一致。

(1) 试剂和材料 分析纯甲醇由 Merck 提供（德国），单个组分标准从 Supelco 取得（美国），1 ng/ μl 和 100 ng/ μl 混合工作标准溶液制备于甲醇中，膜萃取的水标准溶液用二次蒸馏水稀释混合工作标准溶液至适当的浓度配制。用作内标的 1,73 ng/ μl ，1-溴-2-氯乙烷工作标准配制在甲醇中，萃取前将这种标准溶液 25 μl 加到水样中，NaCl、二十烷基硫酸钠购于 Merck、腐殖酸为 Roth 生产（德国）。

(2) 膜 所有硅空心纤维和聚乙烯、聚丙烯、PTFE 等从 Reichelt（德国）得到，十二烷醇-火棉胶平板膜自制。

(3) Airmobtx-monitor HC 1000 Airmobtx monitor HC 1000 由 Airmotec GmbH 生产（Essen，德国）在研究中，环境气流首先经活性炭纯化，然后通过置于水样中的空心纤维膜。膜萃取装置的详图示于图 6-1 和图 6-2。吸附的样品转动承载吸附管的转动架转移到色谱通道上，分析物由加热管加热至 350 $^{\circ}\text{C}$ 在 180 s 内进行解吸。解吸的分析物被收集在一个小的 15 $^{\circ}\text{C}$ 的低温柱上，这个柱以 350 $^{\circ}\text{C/s}$ 加热至 350 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 20 s，以产生一急速的进样到 GC 柱。柱是 DB-624 10.3 m $\times$ 0.2 mm，膜厚 1.12 μm ，柱温在 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 50 s，然后以 20 $^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 140 $^{\circ}\text{C}$ ，分析物用氢火焰离子化检测器检测。一次分析周期为 10 min，一个样品富集期间，另一个吸附管被解吸和分析。形成连续操作系统。

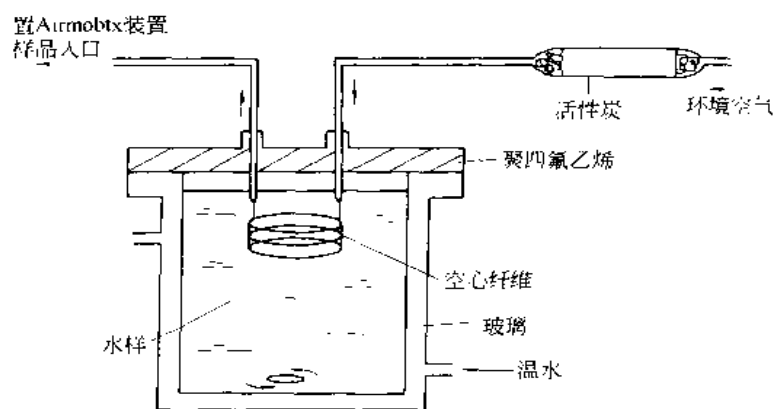


图 6-1 空心纤维膜萃取装置

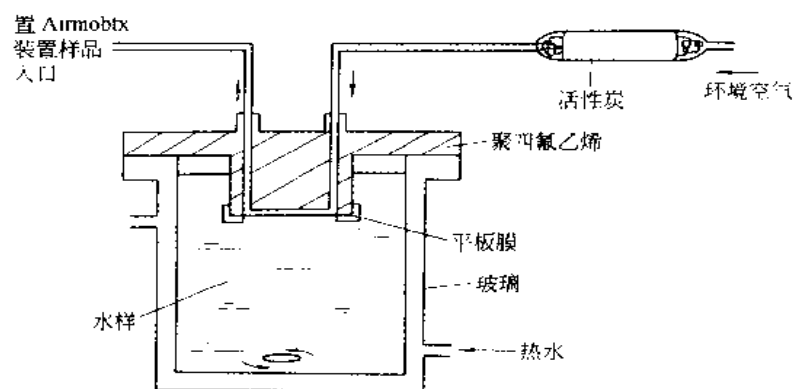


图 6-2 平板膜萃取装置

(4) 膜萃取 对于空心纤维膜萃取池和平板膜的装置见图 6-1 和图 6-2，膜萃取的标准水溶液是用 250 ml 二次蒸馏水稀释甲醇的混合工作标准溶液制备，真实样品中 VOCs 定量主要用外标法进行在某些实验中，17.3 $\mu\text{g/L}$ 的 1-溴-2-氯己烷用作内标。萃取池被玻璃管环绕，以通过加热的水，用以调节水样温度。搅拌速度在 250~1250 rpm 之间。环境空气首先吸进活性炭或分子筛，然后通过浸在水样中的空心纤维或上述的平板膜，每种水样至少重复 3 次。

7. 吹扫捕集与气相色谱-质谱联用测定饮用水和地表水中挥发性有机污染物^[13]

用吹扫捕集装置 HP7695Purge & TraP Concentrator, 5ml 吹扫管，捕集柱型号 trap I (VOCARB 4000) 作为挥发性有机物的捕集载体，在吹扫气（高纯氮气）流速 40 ml/min，吹扫时间 11 min 条件下吹扫捕集。然后于 200 $^{\circ}\text{C}$ 脱附 4 min，输至 GC-MS 测定系统进行分析。对饮用水和地表水中 25 种挥发性有机污染物的分析结果是：水样的加标回收率在 90%~110% 之间，最低检测限在 0.04~0.85 $\mu\text{g/L}$ 之间，20 $\mu\text{g/L}$ 的挥发性有机物标准溶液经重复 6 次测定，其相对标准偏差基本小于 5.0%，该方法已成功用于饮用水和地表水中挥发性有机污染物的测定，结果令人满意。

(1) 仪器装置 HP6890GC-5973MS 色质联用仪（美国惠普）；色谱柱为 DB-1701 熔融石英毛细管柱（60 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm ）；色谱操作条件：进样口温度 230 $^{\circ}\text{C}$ ；进样方式为不分流进样；载气（99.999% 高纯氮气）流速 1.00 ml/min；柱温，起始温度 30 $^{\circ}\text{C}$ ，持续 2 min，以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 180 $^{\circ}\text{C}$ 后保持 10 min；色谱质谱传输线温度，250 $^{\circ}\text{C}$ 。质谱操作条件：EI（离子源）温度，230 $^{\circ}\text{C}$ ；四极杆温度，106 $^{\circ}\text{C}$ ；发射电子能，70 eV；倍增电压；1341 V。

吹扫捕集装置为 HP7695purge & Trap concentrator, 5 ml 吹扫管。捕集柱型号为 trap I (VOCARB 4000)；吹扫气（高纯氮气）流速 40 ml/min，吹扫时间 11 min，脱附时间 4 min，脱附温度 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

60 ml 带硅胶垫螺旋盖的玻璃瓶。

(2) 试剂 100 mg/L 的代用标准（二氟苯、五氟代氯苯）；

100 mg/L 的 25 种挥发性有机物标准贮备液（见表 6-3，其中对二甲苯和间二甲苯难以分离，表中以对二甲苯表示，甲醇为溶剂）；

表 6-3 吹扫捕集-GC/MS 分析 25 种挥发性有机物化合物的分析性能

序号	化合物	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数	精密度 ($\text{RSD}\%$)	最低检测限 ($\mu\text{g/L}$)
1	氯甲烷	0.2~200	0.9991	3.4	0.08
2	1,1-二氯乙烷	0.8~200	0.9990	3.5	0.20
3	1,1,1-三氯乙烷	0.8~200	0.9999	1.1	0.20
4	氯仿	0.2~200	0.9995	2.0	0.12
5	苯	0.2~200	1.000	1.6	0.06
6	1,2-二氯乙烷	0.8~200	0.9999	6.0	0.20
7	三氯乙烯	0.2~200	0.9995	2.2	0.05
8	1,2-二氯丙烷	0.8~200	0.9999	2.5	0.20
9	溴代二氯甲烷	4.0~200	1.000	4.5	0.85
10	2,3-二氯-1-丙烯	4.0~200	1.000	3.5	1.2
11	甲苯	0.2~200	0.9995	3.6	0.13
12	四氯乙烯	0.2~200	1.000	4.1	0.10
13	1,1-二氯-1-丙烯	0.8~200	0.9999	5.6	0.20
14	1,1,2-三氯乙烷	0.8~200	0.9995	2.1	0.20
15	二溴代-氯甲烷	0.8~200	1.000	4.3	0.20
16	氯苯	0.2~200	0.9994	4.1	0.11
17	乙苯	0.2~200	1.000	5.5	0.10
18	对二甲苯	0.2~200	0.9990	1.7	0.04
19	邻二甲苯	0.2~200	0.9995	4.9	0.13
20	三溴甲烷	0.8~200	0.9970	5.8	0.30
21	1,1,2,2-四氯乙烷	0.8~200	0.9980	3.1	0.20
22	1,4-二氯苯	0.2~200	1.000	3.3	0.10
23	1,3-二氯苯	0.2~200	0.9994	5.5	0.10
24	1,2-二氯苯	0.2~200	0.9995	2.6	0.10

甲醇，分析纯，重蒸后使用；

重蒸水，普通蒸馏水在碱性条件下加 KMnO_4 蒸馏二次使用；

工作标准溶液系列：取 50 ml 容量瓶，用移液管逐级稀释 100 $\mu\text{g/L}$ 标准贮备液至 0.2 $\mu\text{g/L}$ ，0.8 $\mu\text{g/L}$ ，4.0 $\mu\text{g/L}$ ，20 $\mu\text{g/L}$ ，40 $\mu\text{g/L}$ ，100 $\mu\text{g/L}$ ，200 $\mu\text{g/L}$ ，用重蒸水定容。

(3) 水样采集 用有机玻璃采水器在地表水监测断面或饮用水源监测断面采集一定体积的水样，用此水样冲洗已洁净的 60 ml 样品瓶数次，再采用虹吸法将细管插入样品瓶底部，缓慢导入水样至溢出瓶容积 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{2}$ 左右，旋紧瓶盖，冷藏保存。

(4) 分析步骤 5 ml 标准样品或实际水样（加入 12 $\mu\text{g/L}$ 代用标准物）注入吹扫管，用氮气吹脱 11 min，再热解析 4 min，GC-MS 程序升温分析后进行数据处理。

25 种挥发性有机污染物 GC/MS 总离子流图 (TIC) 示于图 6-3。

图 6-3 中 25 种挥发性有机污染物 GC/MS 总离子流图 (TIC)。

8. 固上顶空气相色谱法测定樟脑和萘^[14]

萘为有害有机污染物，国家环保总局规定大气中萘的最高允许量为 10 mg/L ，并禁止用萘制卫生丸。用固上顶空气相色谱法测定樟脑和萘，是将一定量待测固体样品置于平衡瓶中，密封后，在 85 $^{\circ}\text{C}$ 温度下平衡 30 min，取 0.5 ml 气样进色谱柱分析。色谱柱选用 PEG-20 M，2 m $\times$ 3 mm 不锈钢柱，用 72.9% 的萘样和 2% 樟脑配样作回收实验，回收率范围分别为 96.0%~101.3% 和 96.3%~99.2%。当进样量为 0.5 ml 时，樟脑的最小检出量为

$4.99 \times 10^{-9} \text{ g}$, 萘的最小检出量为 $3.24 \times 10^{-9} \text{ g}$ 。相对标准偏差 ($n=6$) 为 1.6%。

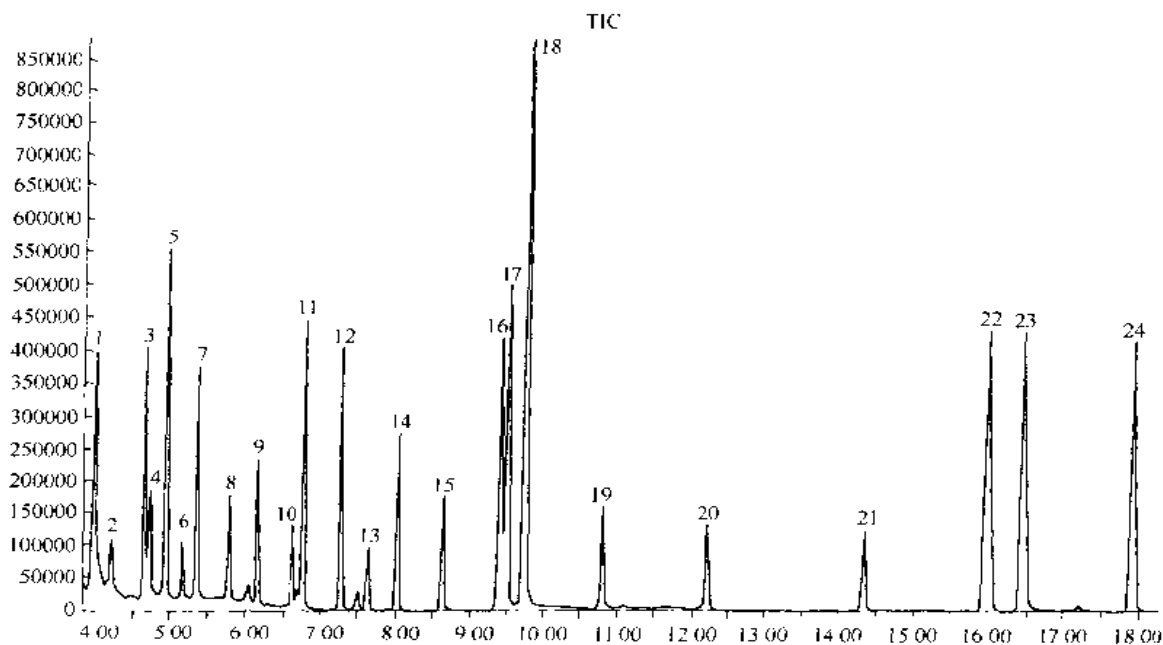


图 6-3 25 种挥发性有机污染物 GC/MS 总离子流图 (TIC)

1—二氯甲烷; 2—1,1-二氯乙烷; 3—1,1,1-三氯乙烷; 4—氯仿; 5—苯; 6—1,2-二氯乙烷; 7—三氯乙烯;
8—1,2-二氯丙烷; 9—溴代二氯甲烷; 10—2,3-二氯-1-丙烯; 11—甲苯; 12—四氯乙烯; 13—1,1-二氯-1-丙烯;
14—1,1,2-三氯乙烷; 15—二溴代-氯甲烷; 16—氯苯; 17—乙苯; 18—对二甲苯; 19—邻二甲苯;
20—三溴甲烷; 21—1,1,2,2-四氯乙烷; 22—1,4-二氯苯; 23—1,3-二氯苯; 24—1,2-二氯苯

(1) 仪器与试剂

① 103GC 仪, FID, 恒温箱, 顶空瓶 (自制);

② 102 酸洗白色担体 (60~80 目);

③ PEG-20M, SE-52, 硅油 II (色谱纯); 丙酮, 无水乙醇 (A.R), 萘 (色谱纯), 纯樟脑 (江西樟脑厂提供)。

(2) 色谱条件 2 m×3 mm 不锈钢柱, 10% PEG 20M, $T_c = 180^\circ\text{C}$, $T_d = 200^\circ\text{C}$, $T_i = 200^\circ\text{C}$, N_2 : 25 ml/min, H_2 : 40 ml/min, 空气: 400 ml/min。

(3) 测定方法 标准曲线的绘制

分别称取 0~6.1 mg 纯樟脑或 0~3.6 mg 萘, 于平衡瓶中, 密封后, 放入 85°C 恒温箱约 30 min, 取 0.5 ml 气样分析, 用峰高对浓度绘制标准曲线。

样品测定

取市售四种卫生丸, 准确称取 1.0~3.0 mg, 于平衡瓶中, 密封后, 按标准曲线方法测定。

9. 气相色谱法测定环境空气中的微量丙烯腈^[15]

用 Tenax 吸附采集环境空气中的丙烯腈, 然后在气相色谱仪上热解吸测定。以保留时间定性, 以峰高外标法定量。实验得到的线性回归方程为: $Y = 82.0X - 0.920$, 相关系数为 0.9995, 当采样体积为 2 L 时, 最低检测限为 0.01 mg/m^3 , 方法的回收率为 85.6%~105.4%, 相对标准偏差 ($n=6$) 为 4.5%~6.2%。

(1) 主要仪器与试剂

① 主要仪器。SP501 气相色谱仪；FID 检测器（山东鲁南化工仪器厂）；8701 热解吸浓缩进样装置（上海分析仪器厂无锡分厂）；KB-6A 型大气采样器（流量 0~1 L/min）；Tenax GC 采样管（自制）为 100 mm×9 mm 外径（5 mm 内径）的玻璃管，内填 0.3 g Tenax GC（60~80 目），两端用玻璃棉及细铁丝固定；2 L 铝箔复合膜软气袋（以下简称气袋）。

② 试剂。丙烯腈、乙腈、丙酮、异丙醇、乙醇均为分析纯。

(2) 色谱条件 色谱柱：3 m×3 mm 内径的不锈钢柱，内填 GDX-502（80~100 目），柱温 150℃，汽化室、检测室温度 200℃。载气（N₂）流速 60 ml/min，标准气进样量 1.0 ml。

(3) 标准曲线

① 标准气体的配制：在 100 ml 注射器中充入高纯氮气，用微量进样器准确量取一定量的丙烯腈（20℃时 1 μl 丙烯腈为 0.806 mg）注入其中，待丙烯腈完全挥发后制得一定浓度的丙烯腈标准气体，再用高纯氮气逐级稀释成所需浓度。以备试验用。

② 标准曲线的制作：将标准气体在 100 ml 注射器中用高纯氮气配制成丙烯腈的质量浓度为 0 mg/L、0.161 mg/L、0.403 mg/L、0.806 mg/L、1.209 mg/L、1.612 mg/L 和 2.015 mg/L 的标准系列，各进样 1.0 ml，测定后制作标准曲线。

(4) 样品的采集和测定 采样前，将 Tenax GC 采样管接入热解吸装置，在 220℃ 的温度下通 N₂ 老化，直至色谱记录仪基线平稳后取下，放入干燥器备用。采样时，将采样管的一端与大气采样器连接，另一端垂直放置于采样位置（进行方法的检测限、精密度、回收率试验时，此端与袋相连），以 0.2~0.3 L/min 的流量采集 2 L 气体。采样后，用乳胶管密封采样管两端送实验室测定。将已采样的采样管接入热解吸浓缩进样装置，在 160℃ 温度下解吸（此时载气不经过采样管），解吸 3 min，启动电磁换气阀，使载气经过采样管，将样品导入色谱仪进行分离测定。

10. 用固相微萃取-毛细管气相色谱法快速同步分析水中挥发性卤代烃及氯苯类化合物^[16]

用固相微萃取富集水中挥发性卤代烃、氯苯类化合物，毛细管气相色谱分离分析，整个分析过程只需 20 min，检出限可达 0.01~0.3 μg/L，方法已用于自来水、地表水中挥发性卤代烃、氯苯类化合物含量的测定。

(1) 仪器与试剂 HP6890 气相色谱仪、ECD 检测器、HP7686 样品制备站、HP5/120 化学工作站（A04.02）（美国惠普公司）。

HP-5 毛细管色谱柱（30 mm×0.32 mm 内径，液膜厚度 0.25 μm）。

SPME 装置：涂有 100 μm 聚二甲基硅氧烷（PDMS）的萃取头及手柄、加热搅拌板、SPME 取样台（美国色谱科公司）

标准样品：CHCl₃、CHCl₂Br、CHBr₃、CHClBr₂：均为 0.2 mg/ml，邻-二氯苯（*o*-BDC），间-二氯苯（*m*-BDC），对-二氯苯（*p*-BDC）1 mg/ml，1,2,4-三氯苯（BTrC）0.2 mg/ml，1,2,3,4-四氯苯（BTC）：均为 1 mg/ml，溶于甲醇，由中国环境监测总站提供。

混合标准溶液中间液 [CHCl₃、CHCl₂Br、CHBr₃、CHClBr₂：均为 0.2 mg/ml；邻-二氯苯（*o*-BDC）1 mg/ml，间-二氯苯（*m*-BDC）2 mg/ml，对-二氯苯（*p*-BDC）1 mg/ml，1,2,4-三氯苯（BTrC）0.2 mg/ml，1,2,3,4-四氯苯（BTC）0.1 mg/ml]：标准样品以甲醇为溶

剂，经 HP7686 样品制备站配制。

(2) 样品制备 取所需的标准样品使用液于 SPME 取样台上，插入涂有 100 μm PDMS 的萃取头，并使涂层浸入水样，在加热搅拌板上高速振摇 5 min 后，取出针头，在气相色谱进样口于 200 $^{\circ}\text{C}$ 下脱附 1 min，直接进样进行色谱分离分析。

(3) 气相色谱条件 载气高纯氮 (N_2)，进样口温度 200 $^{\circ}\text{C}$ ，检测器温度 (ECD) 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

柱压力 12 psi^①，尾吹 60 ml/min，阴极吹扫 6 ml/min。

升温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 100 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 180 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)

分流阀：0.75 min 打开，1 min 关闭，流量 60 ml/min。分流比：10:1。

(4) 水样分析 水样保存：采样后宜速测，必要时直接放冰箱中保存，且应 24 h 内测定，但不宜加抗坏血酸保存。

水样分析：移取水样 4 ml 到样品瓶中，插入涂有 100 μm PDMS 的萃取头，并使涂层浸入水样，在加搅拌板上高速振摇 5 min，取出针头后，在气相色谱进样口 (200 $^{\circ}\text{C}$) 脱附 1 min，直接进样进行色谱分离分析。

11. 水体中痕量氯苯的气相色谱分析^[17]

用简化的吹脱、捕集装置，以 Tenax GC 富集水体中氯苯，热解吸法浓缩进样，大口径毛细管柱分离，FID 测定，最低检测限为 0.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，相对标准偏差小于 8.6%，用该方法和 EPA602 法同时对不同水体的三种水样进行实测对比，结果相当接近。

(1) 主要仪器和试剂 SQ-208 气相色谱仪；8701 型热解吸浓缩进样器；CDMC-2A 色谱数据处理机；HP 5 ml 吹脱瓶；Tenax GC 吸附管；长 10 cm，内径 4 mm 玻璃管，内装 1.0 ml 处理后 Tenax GC；Tenax GC：使用前用环己烷和丙酮各回流 6 h，干燥后在 250 $^{\circ}\text{C}$ 下通氮气老化至色谱仪走基线；氯苯标准液：1 mg/ml。

色谱条件

色谱柱：HP-20M 大口径毛细管柱；柱长 10 m，内径 530 μm ，膜厚 1.33 μm ；各部温度：柱温 70 $^{\circ}\text{C}$ ，检测器 150 $^{\circ}\text{C}$ ；气体流量：载气 (N_2) 20 ml/min；氢气 30 ml/min，空气 350 ml/min；进样方式：不分流进样。

(2) 吹脱、捕集条件 吹脱气流量 200 ml/min，吹脱时间 30 min；吹脱捕集温度 (20 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$ (实验温度)。

(3) 热解吸条件 热解吸温度 200 $^{\circ}\text{C}$ ；热解时间 4 min；进样时间 2 s。

(4) 分析方法 标准曲线绘制。

取 25 ml 容量瓶用 1.0 mg/ml 的氯苯标准液逐级稀释成氯苯浓度为 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，2.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，5.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准系列，分别取上述标准溶液 5 ml 注入吹脱瓶，按上述条件吹脱、富集水体中氯苯，富集后的 Tenax GC 管装入热解吸器，按色谱条件及热解吸条件测量氯苯峰面积，以氯苯浓度 c ($\mu\text{g}/\text{L}$) 同峰面积 S 作回归方程， $S = 327.0 c + 23.6$ ，线性相关系数大于 0.999。

样品分析

取 5 ml 水样注入吹脱瓶，同标准曲线绘制方法测定峰面积的保留时间，以保留时间定

① 1psi = 6894.76 Pa。

性，峰面积定量。

水体中氯苯含量用下式计算：

$$c_{\text{样}} = \frac{S_{\text{样}} - a}{b} \times K$$

式中 $c_{\text{样}}$ ——水体中氯苯含量， $\mu\text{g/L}$ ；

$S_{\text{样}}$ ——样品中氯苯峰面积， $\mu\text{V} \cdot \mu\text{sec}$ ；

a ——标准曲线回归方程斜率， $\mu\text{g/L}$ ；

K ——水样稀释倍数。

三、有机农药

1. 固相萃取热离子特殊检测毛细管气相色谱测定水中有机磷农药^[18]

用 C_{18} 键合硅柱体萃取，用热离子特殊检测毛细管气相色谱测定水中对硫磷、对硫磷甲基、对氧磷、乙基谷硫磷、谷硫磷、二嗪农、乙硫磷、蝇毒、乙拌磷、甲拌磷、敌敌畏、马拉硫磷、亚胺硫磷、杀螟松、倍硫磷和乐果 16 种有机磷农药。对 250 ml 加标水样，在 $0.4 \mu\text{g/L}$ 时，有机磷农药 (OPPs) 回收率在 70% ~ 98% 率之间，仅乐果回收率为 52% ~ 60%，定量限 (LOQ) 在 $0.007 \sim 0.03 \mu\text{g/L}$ 之间，用该方法对 20 个自来水样和 10 个地表水样中的 16 种有机磷农药进行测定，结果 16 种 OPPs 在自来水中没有发现。对于地表水，发现对硫磷甲基和对硫磷乙基其平均浓度分别为 $0.09 \mu\text{g/L}$ 和 $0.3 \mu\text{g/L}$ 。

(1) 化学药品与试剂 溶剂：甲醇、乙酸乙酯和正己烷 (农药级) Merck (Darmstadt, 德国)；无水硫酸钠，12-60 目 (分析纯)，从 Fluka (Buchs, 瑞士) 购得，在 450°C 加热处理后备用；吸附剂：使用装有 500 mg C_{18} 键合硅 3 ml Supelclean LC-18 SPE 管 (Supelco)；农药标准从几个供应商购买：对硫磷、对硫磷甲基、对氧磷、乙基谷硫磷 (Seelz, 德国)；谷硫磷、二嗪农、乙硫磷、蝇毒、乙拌磷、甲拌磷、敌敌畏和马拉硫磷 (Bellefonte PA, 美国)；亚胺硫磷、杀螟松、倍硫磷和乐果为赠品，单个标准的纯度从 95% ~ 99.5%。标准贮备溶液配制由溶解每种农药 10 mg 于 100 ml 乙酸乙酯中，得到 0.1 mg/ml 贮备液，对 GC-TSD 校正的标准溶液从标准贮备溶液逐级稀释配制，然后配制含有每种农药 $0.05 \mu\text{g/ml}$ ， $1 \mu\text{g/ml}$ ， $2 \mu\text{g/ml}$ ， $4 \mu\text{g/ml}$ ， $5 \mu\text{g/ml}$ 的标准溶液，掺料水样由加入一定量的标准贮备溶液 (用甲醇稀释) 即得 $\mu\text{g/L}$ 浓度级。掺料的水样不能含有大于 0.2% 的甲醇。

(2) 采样 所采集的地表水样，除非他们含有大量悬浮沉积物，一般萃取的河水样不过滤。需要过滤时，用 $0.45 \mu\text{m}$ PTFE 玻璃纤维过滤 (Millipore corp Bedford MA 美国)，饮用水样从城市供水系统在实验室收集。 0.2 g/L 硫代硫酸钠加入水样中，以避免某些农药被次氯酸盐等氧化剂氧化。每一水样在同一天收集和分析。

(3) SPE 操作 用适当的接头将柱体和 1 L 分液漏斗连接，固相柱体依次用 5 ml 甲醇和蒸馏水 (10 ml) 流速为 $1 \sim 2 \text{ ml/min}$ 预先洗涤，在水流吸气真空条件下，水样以 $10 \sim 12 \text{ ml/min}$ 流过柱体，采样后，固相柱体及时地用流动空气干燥 5 min，分析物用乙酸乙酯洗脱 ($2 \times 2.5 \text{ ml}$)，合并洗脱液后，用约 0.5 g 无水硫酸钠干燥，并在微量 Kaderna-Danish 蒸发器和氮气流中浓缩至 0.2 ml。

(4) 仪器 带有热离子特殊检测器 (TSD) 的 Varian 3700 型气相色谱装置。柱 I：SPB-5 熔融石英毛细管柱， $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ 内径，涂有 $0.25 \mu\text{m}$ 膜 (Supelco)；柱 II：HP-101 熔融石英毛细管柱， $25 \text{ m} \times 0.2 \text{ mm}$ 内径，涂上 $0.2 \mu\text{m}$ 膜 (Hewlett-packard, palo Alto,

CA, 美国); 柱Ⅲ: SPB-608 熔融石英毛细管柱, 15 m×0.53 mm 内径, 涂有 0.5 μm 膜 (supelco) 柱Ⅳ: HP-1701 熔融石英毛细管柱, 25 m×0.32 mm 内径, 涂有 0.25 μm 膜 (Hewlett-packard)。操作条件: 进样器和检测器温度分别为 240 ℃ 和 280 ℃。对于柱Ⅰ、Ⅱ和柱Ⅳ的柱温, 初始 50 ℃, 保持 1 min, 以 10 ℃/min 升至 280 ℃, 在 280 ℃保持 15 min; 对于柱Ⅲ, 初始温度 130 ℃, 保持 2 min, 以 10 ℃/min, 升至 250 ℃, 保持 10 min; 对柱Ⅰ、Ⅱ和Ⅳ载气 (氮气) 入口压力为 80 kPa, 对柱Ⅲ入口压力为 40 kPa; 检测器气体流速为 20 ml/min, 检测器操作电源为 4 V, 空气和氢气流速分别为 175 和 4.5 ml/min, 以不分流方式进样 2 μl, 进样接近 40 s。

试验结果表明: 柱Ⅰ用作定量分析, 柱Ⅲ用作确证工具。

定量用峰面积的测定和对每种农药的校正曲线的表观标准方法进行。

2. 自动超临界流体萃取 (SFE) GC-MS 联用测定污泥和沉积物中的有机氯化物^[19]

用自动超临界流体萃取 (SFE) GC-MS 联用测定当地的污泥和海底沉积物中 μg/kg 的有机氯农药 (OCIS) 和多氯联苯 (PCBS), 在 100 ℃ 的萃取温度和 7000 psi^① 压力下, 用动态法将 2% 的甲醇改良剂加入超临界流体中进行萃取, 在萃取柱底部装有 2~3 g 小铜粒 (10~40 目), 可消除硫化物的干扰。检测限在 0.5~10 μg/kg 干重范围内。方法还与索氏提取进行比较, 并用国家标准和技术研究所提供的标准参考物 (SRM) 海港沉积物 1941/a 和来自 Community Bureau of Reference (CBR) 污染参考物 No.392 确认。

(1) 化学药品和试剂 PCB 混合贮备液, Dr Ehrenstorfer, 97.0%~99.7% 纯度; OC1 混合贮备液, Dr Ehrenstorfer, 95.3%~99.7% 纯度, 反式七氯环氧化物 (OC1 和 PCB 内标), Dr Ehrenstorfer, 99.0% 纯度, 使用的所有溶剂为 HPLC 级; 氧化铝、硝酸银、硫酸钠、硅酸镁载体等试剂为分析纯, 小颗粒铜 (10~40 目) 99.90% 纯度, 液体二氧化碳为食品级, 水用 Elga 混合系统处理。

(2) 样品和柱体制备 所有样品被冷冻干燥并用研钵研磨均匀, 准确称取约 5.0~10.0 g 均匀样品置于 SFE 柱体中, 用支撑的基体填充任何保留的空间, 在柱底部放置 2~3 g 小颗粒铜, 以有效地去除任何硫的存在并避免可能对整个色谱的干扰。支撑基体 (硅藻土) 用作空白样。

(3) 超临界流体萃取 (SFE) SFE 用自动 SFX 3560 SFE (ISCO) 系统进行, 它由带有双溶剂泵系统 (注射器泵 260D 型) 的 SFX3560 萃取器组成, 双溶剂泵系统可输送调整或连续流通的超临界液体, 分析物收集在温度控制的液体收集器中, 收集器压高于周围压力。SFE 也有一个高级的定位装置并且每一次操作可同时萃取 24 个样品。

(4) SFE 研究 SFE 方法研究是用平行萃取两份海港污染沉积物, 选择不同的参数优化最初的方法。这些参数包括萃取温度、萃取压力和由动态加入的二氯甲烷改良剂的百分比。优化方法用标准参考物 (SRM) 海港沉积物 1941/a 进行评估, 并和同样的样品预先用索氏萃取得到的结果比较。

随后将 SFE 方法应用于用动态法添加 2% 甲醇改良剂加标污泥样品。改进后的方法用重复 5 份污泥 CBRNo.392 萃取确认。

(5) 萃取物净化方法 沉积物萃取液的净化是通过 1.0 g 氧化铝-硝酸银和 3.5 g 氧化铝柱, 用 70 ml 正己烷洗脱完成, 污泥萃取物净化结合方法改进为用 1.5 g 氧化铝和 2.0 g 硅

① 1 psi = 6894.76 Pa。

酸镁代替 3.5 g 氧化铝。

(6) GC-SIR-MS 分析 GC-MS 分析在配有 Fisons 8060 的 Micromass Prospec 上进行。进样方法是直接冷柱头，GC 条件是：60 ℃（保持 1 min）以 25 ℃/min 升至 180 ℃，然后以 3 ℃/min 升至 260 ℃（保持 8 min）、使用 J&WDB-5, 60 m×0.25 mm 内径柱，和 HP（未涂、钝化）保留间隔 1 m×0.52 mm 内径。SIR 方法是对每一种分析物用 2 种有效离子选择来分析 15 种 OCl 化合物和 10 种 PCB_s 同系物。

3. 超临界流体萃取-气相色谱法测定粮谷和茶叶中有机氯农药残留量^[20]

用超临界流体萃取粮谷和茶叶中 17 种有机氯农药残留量。萃取温度为 80 ℃，压力 22 MPa。流体流速不宜太快，一般选择 0.6~1.0 ml/min。对于粮谷，阻尼管的温度为 100 ℃，而对于茶叶，阻尼管的温度必须达到 120 ℃，以防止茶碱凝聚，堵塞阻尼管。样品经超临界流体萃取出来，经弗罗里硅上柱吸附，用正己烷离线洗脱，浓缩后，定容 2 ml，进气相色谱测定。对于粮谷，添加浓度为 0.1 mg/kg 或 0.2 mg/kg 时，回收率大于 86%。对于茶叶样品，回收率大于 81%。各种农药的检测限在 0.01~0.05 mg/kg 之间。

用所确定的方法对高本底的茶叶进行了测定，并与传统方法进行比较，是一种快速、准确的测定粮谷和茶叶中有机氯农药的方法。

(1) 主要仪器和试剂 有机氯农药标准，六氯苯、 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、五氯硝基苯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、环氧七氯、 P, P' -DDD, O, P' -DDT、 P, P' -DDD、 P, P' -DDT、敌菌丹、三氯杀螨砒，纯度大于 98%，购于 Sigma 公司及标准物质中心；其余试剂均为分析纯。

ISCO SFX-2200 超临界流体萃取仪。HP-6890 气相色谱仪，配备电子捕获检测器。

(2) 色谱柱及条件 HP-608 柱，30 m×0.53 mm 内径，膜厚 0.50 μ m。载气流速为 8 ml/min，进样口温度为 285℃，检测器温度为 300℃，柱温 80℃，保持 1 min 以→3 ℃/min→180 ℃→以 5 ℃/min→200 ℃→以 10 ℃/min→280 ℃（5 min）。

(3) 添加样品制备和萃取 样品经粉碎、称重，置于圆底烧瓶中，添加适量的农药溶液，配成一定浓度的样品，充分混合均匀，冷藏过夜。

称取经粉碎的样品 1.0 g，置于 2.5 ml 样品筒中，待仪器升温至设定值后，将样品旋入萃取池，设定条件进行萃取，馏出物收集于在线连接的吸附小柱中。萃取完毕，用少量溶剂洗脱被测组分，浓缩后，定容 2 ml，供气相色谱测定。

4. 农业土壤中除草剂的加速溶剂萃取^[21]

用加速溶剂萃取（ASE）方法，萃取土壤样品中的莠去津、特丁津、草不绿和灭多尔绿（metolachlor）除草剂。并同时和标准的索氏萃取比较。回收率是相近的，但分析所需的时间和溶剂的用量明显的减少，从而也减少了分析者的劳动强度和费用。符合国际上趋于有机化学实验室向溶剂用量减量化以及工作地点环境与人体健康安全，也满足美国对所有联邦实验室必须减少溶剂用量 50%~90% 的要求。超临界流体萃取（SFE）可减少溶剂用量，因为它用 CO₂ 作为主要的萃取剂。因此，已被美国环保局认可。

(1) 土壤样品的预处理 样品收集后，所有样品被封于黑色玻璃瓶中，并在 -20 ℃ 保存。不同土壤样品的地球土壤性质（水中 pH 值、有机碳百分含量、结构类型、阳离子交换容量、可交换酸度、总碳含量），按意大利的方法对不同地层测定。

为测定农药含量，大量土壤样品（400~500 g）在空气和室温（20~22 ℃）条件下解冻，脱水 96 h。空气干燥土壤样品水含量的测定，在 105 ℃ 的烘箱中烘 24 h，干燥样品过筛

为 2 mm 的筛分。

为回收试验, 40 g 土壤样加入 20 ml 除萃剂的甲醇稀溶液, 混合物搅拌约 2 h, 溶剂可在晚上蒸发, 配制 3 种不同级别的掺料样品: 莠去津和特丁津为 10.5 ng/g 和 2.5 ng/g; 二乙基色胺 (DET)、草不绿和灭多尔绿 (metolachlor) 为 20 ng/g、10 ng/g 和 5 ng/g。

(2) ASE 萃取设备 萃取在 ASE200 加速溶剂萃取系统进行 (DIONEX Corp., 美国)。ASE 系统包括带有电子控制加热器的不锈钢样品池和用程序参数控制的泵, IR 敏感器测定萃取物萃取期间的液位, 自动系统推测敏感器的失效, 当由于溶剂的热膨胀使实际压力超过程序值时, 阀门被打开, 小量的溶剂被收集 (0.1~0.2 ml/环形阀), 这适合于大范围的有机和水基性溶剂。带有 4 个淋洗位置的 2 个圆盘传送带可萃取 24 个样品。系统检测有 3 种规格的池子 (11 ml、22 ml 和 33 ml), 溶剂体积可自动调节池子的大小, 操作者可程序改变每种样品的萃取条件, 过程经过步骤, 样品池装样, 到加入溶剂, 加压, 样品池加热, 静态萃取, 用新鲜溶剂将萃取物输送到密封瓶中, 氮气净化, 新的样品池装样。所有这些步骤都是自动的。为了操作, 系统要求空气压力为 400~670 kPa; N_2 670~1340 kPa。

(3) 萃取方法 用索氏仪器萃取: 50 g 空气干燥和筛分的土壤样和甲醇 (150 ml) 在索氏萃取仪中萃取 8 h, 萃取物在 40~45 °C 的水浴上, 负压条件下在旋转蒸发器上蒸发, 加入 1~2 ml Milli-Q 水到所得到的甲醇-水溶液混合物中达 3 ml 体积, 然后混合物水溶液通过 3 ml Extrelut 填充柱 (Merck, 德国), 藻土粉末置于 Extrelut 柱中以除去水分, 同时农药组分用乙酸乙酯洗出。乙酸乙酯萃取液减少至 0.25 ml 体积并进入气相色谱仪。

ASE 萃取: 40 g 土壤样品分为 2 份各 20 g, 并置于 2 个 22 ml 并配有纤维过滤器的池子中, 并在出口有不锈钢熔融物, 入口帽拧紧, 池子置于圆盘传送带上, 用甲醇作萃取溶剂, 池压和温度分别为 10 MPa 和 125 °C 进行萃取, 连接加热和静态萃取 (10 min) 后, 打开静止阀, 新鲜溶剂被导入至冲洗管和池子。萃取液被收集于小玻璃瓶中, 然后关闭泵阀, 纯化阀打开 90 s, 以压缩氮气 (0.8 MPa) 将溶剂吹出萃取池并进入收集小瓶, 整个操作要求少于 15 min/样和对 20 g 土壤样用约 30 ml 的溶剂。改变溶剂 (水或甲醇)、温度 (100 °C 和 125 °C) 及静止阶段时间 (5 min 和 15 min) 做不同的试验。然后按索氏萃取那样浓缩和进入色谱仪测定。

土壤样品的 GC 分析。除草剂和它们的变化产物的 GC 分析, 在带有氮-磷检测器 (NPD80-FL) 和石英毛细管柱 (sil 13-chrompack, 50 m × 0.25 mm 内径, 膜厚 0.2~0.25 μm) 上进行。色谱条件: 载气 (氦) 流速 1.5 ml/min; 配气 (N_2) 流速 30 ml/min; H_2 流速 3 ml/min; 空气流速 250 ml/min; 检测器温度 300 °C; 加热炉程控温度: 60 °C $\xrightarrow{75\text{ °C/min}}$ 180 °C $\xrightarrow{1.5\text{ °C/min}}$ 250 °C $\xrightarrow{5\text{ °C/min}}$ 270 °C; 进样器温度从 100 °C 程序升至 250 °C, 分流器进样, 用离子俘获检测器 (ITD800-Finnigan MAT, 美国) 鉴定化合物峰。工作在总离子流状态。

检测限: 莠去津、特丁津和 DET 为 0.1 ng/g; 草不绿和 metolachlor 为 0.5 ng/g。

5. 固相萃取净化气相色谱法快速测定土壤中的氯氰菊酯残留^[22]

选用硅胶微量柱固相萃取和气相色谱电子捕获检测器测定土壤中残留的氯氰菊酯残留, 最低检出浓度为 0.0375 mg/kg。在 3 种空白土壤样品中添加已知量的氯氰菊酯进行回收试验, 回收率为 82.91%~96.32%, 变异系数为 2.33%~8.52%, 符合残留分析要求。

(1) 试剂与仪器 MT 型样品净化富集柱, 填充有 250 mg 硅胶吸附剂 (天津开发区富

集色谱技术发展公司生产), 石油醚、丙酮和无水硫酸钠均为分析纯。

氯氰菊酯分析标准, 95.4%, 由英国壳牌公司提供。

GC-94 型气相色谱仪, 配备有 ECD 检测器和 CR-3 数据处理机; Supelco 固相萃取装置; PYB 型普通摇床; LXJ-69-01 型离心机。

(2) 样品前处理

① 样品来源: 土壤样品为东北黑土(粘土)、山西褐土(壤土)和湖南红土(粘壤土), 将样品研碎、风干、过筛后备用, 试验前加 20% 水预培养。

② 样品提取: 称 10 g 土壤, 置于 250 ml 具塞三角瓶中, 加 50 ml 石油醚/丙酮混合液 (V/V, 1:1), 在摇床上以 270 r/min 的速度振荡 1 h, 静置片刻后, 将 25 ml 上清液转移到 250 ml 分液漏斗中, 加 2% 硫酸钠水溶液 100 ml, 振摇 1 min 去丙酮, 收集上层有机相, 下层水相再用 10 ml 石油醚重复萃取 1 次, 合并两次有机相, 经无水硫酸钠干燥, 并用石油醚定容至 25 ml 待净化。

(3) 固相萃取 将硅胶型固相萃取柱安装在固相萃取装置上, 用 5 ml 丙酮预淋洗, 抽干后用 5 ml 石油醚活化, 取上述干燥后提取液通过硅胶柱, 收集液再用 2 ml 石油醚淋洗, 然后用 K-D 浓缩器浓缩至 1 ml 待检测。

(4) 气相色谱分析 色谱柱长 1.1 m, 内径 2.6 mm 的玻璃柱, 填充有 5% OV-101 固定液涂于 100 目 Chromosorb W (AW-DMCS) 担体上; 柱温: 260 ℃, 进样口温度: 280 ℃; 载气: 高纯氮气, 流速 60 ml/min; 灵敏度 10, 衰减 32, 纸速 4.0 mm/min, 进样量 1 μ l。

标准曲线: 用石油醚配制氯氰菊酯标准母液 100 μ g/ml, 并稀释成 2.50 μ g/ml, 1.00 μ g/ml, 0.50 μ g/ml, 0.25 μ g/ml, 0.10 μ g/ml 系列浓度, 分别进样 1 μ l, 测定峰面积, 并计算回归方程。

6. 固相萃取法提取净化生物检材中三类农药^[23]

有机磷类、氨基甲酸酯类和拟除虫菊酯类农药是目前国内经常使用的 3 大类农药。提出用国产 GDX-403 和 C₁₈ 固相小柱同时提取净化环境样品和生物检材中 3 种类型的农药, 分别采用 GC/FPD、GC/NPD、GC/ECD 3 种特征性气相色谱法进行分析鉴定。这 3 类农药用 GDX-403 和 C₁₈ 两种类型的固相柱提取净化回收情况基本相近, 可任意选用, 以氯仿为洗脱剂效果很好, 对每毫升血中含 5.0 μ g 的 1605 μ g, 5.0 μ g 的呋喃丹和 1.0 μ g 二氯苯醚菊酯的混合农药的血添加样品, 用 C₁₈ 固相柱富集净化, 氯仿为洗脱剂, 并分别用 GC/FPD, GC/NPD 和 GC/ECD 进行分析, 用外标法定量, 其中 1605 回收率为 (85.7 $\pm$ 3.31) % ($n=3$), 呋喃丹回收率为 (101.3 $\pm$ 8.97) % ($n=3$), 二氯苯醚菊酯为 (68.6 $\pm$ 2.59) % ($n=3$), 说明该研究方法可适用于 3 类农药的检验。

(1) 试剂与仪器 六种有机磷农药: 敌敌畏、3911、1059、乐果、杀螟松和 1605, 分别配制浓度为 0.1 mg/ml 的单一标准和六种混合标样的乙醇溶液; 四种氨基甲酸酯类农药: 速灭威、叶蝉散、呋喃丹和西维因分别配制成浓度为 0.1 mg/ml 的单一和混合标样的乙醇溶液; 五种拟除虫菊酯类杀虫剂: 胺菊酯、二氯苯醚菊酯、氯氰菊酯、杀灭菊酯和溴氰菊酯分别配成 0.01 mg/ml 的单一和五种混合标样的乙醇溶液, 以上标准品均由公安部第二研究所毒化室提供。

配制 0.1 mol/L 磷酸缓冲液 (pH=6.0); 实验中所用的试剂均为分析纯。

GDX 403 固相柱 (PT 系列小柱, 500 mg), 购于河北省津扬滤材厂; C₁₈ 固相柱 (MT 型样品净化富集柱, 250 mg), 购于天津开发区富集色谱技术发展公司, 色谱仪条件如表

6-4 所示。

表 6-4 气相色谱仪条件

样 品	1 号	2 号	3 号
仪器及检测器	HP5890A/NPD	Tracor 585/FPD	Tracor 585/ECD
分析对象	氨基甲酸酯类	有机磷类农药	拟除虫菊酯类
色谱柱	OV-1 毛细柱 (0.32 μm $\times$ 25 m)	SE-54 毛细柱 (0.25 μm $\times$ 25 m)	SE-54 毛细柱 (0.25 μm $\times$ 25 m)
柱 温	120 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 260 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)	150 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 240 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)	270 $^{\circ}\text{C}$
进样/检测温度	260 $^{\circ}\text{C}$ /280 $^{\circ}\text{C}$	260 $^{\circ}\text{C}$ /280 $^{\circ}\text{C}$	280 $^{\circ}\text{C}$ /300 $^{\circ}\text{C}$
载气流速 (柱前压)	1.03 $\times 10^5$ Pa	1.38 $\times 10^5$ Pa	1.38 $\times 10^5$ Pa

注：均采用分流进样方式进样。

(2) 样品制备 水样制备：取 10 ml 空白水样（自来水）各 3 份，第一份添加 6 种有机磷类混标各 10 μg ，称为水样品溶液 1 号；第二份添加 4 种氨基甲酸酯类混标各 10 μg ，称为水样品溶液 2 号；第三份添加五种拟除虫菊酯类农药混标各 1.0 μg ，称为水样品溶液 3 号。

血样制备：取 1 ml 健康人血样各 3 份，分别添加 5.0 μg 6 种有机磷类混标，5.0 μg 4 种氨基甲酸酯类混标，1.0 μg 5 种拟除虫菊酯类混标制得血样 1 号，2 号和 3 号。上述 3 份血样，均在超声波下振荡 20 min 后，分别用 10 ml 磷酸缓冲液（pH 值 6.0）稀释，混匀后离心，上清液即可过固相柱净化。

(3) 实验方法与步骤 用 5~10 ml 甲醇淋洗 GDX-403 或 C_{18} 固相柱使其活化，再用 10 ml 蒸馏水或 pH=6.0 的磷酸缓冲液将柱中的甲醇洗去，以便使小柱处于水溶性状态。

将上述制备的水样品溶液或血样品溶液，分别以 2 ml/min 左右的流速加入已活化过的 GDX-403 或 C_{18} 柱中，溶液通过固相柱后，用 5~10 ml 蒸馏水洗涤小柱，以除去弱保留的亲水杂质和色素。

将柱中残留的水相挤干或抽干后，用 3 ml 氯仿将柱中吸附的农药洗脱下来，收集洗脱液，并于 80 $^{\circ}\text{C}$ 的空气流下挥至近干（注意：挥干过程应小心，勿让样品溶液完全挥干，以防损失过多）。残渣分别用 50 μl 甲醇溶解，以 1 μl 注入相应的气相色谱仪中进行分析。

7. 固相微萃取（SPME）气相色谱火焰热解和质谱检测测定天然水中的除草剂^[24]

用固相微萃取法萃取不同化学官能团的选择性除草剂：EPTC、草达灭、毒草安、氟乐灵、莠去津、扑灭津、特丁津、扑草净和草不绿。所用的固相微萃取（SPME）为如下两种：65 μm 厚的聚乙二醇-二乙烯基苯（CW-DVB）和 65 μm 厚的聚二甲基硅氧烷-二乙烯基苯（PDMS-DVB）。萃取水样在 pH 值为 4.0 NaCl 浓度为 25%（W/V），搅拌速度为 800 r/min 条件下萃取 30 min，测定用带有火焰热解和质谱检测器的气相色谱法。每种 SPME 的检测限分别是：PDMS-DVB 为 1~20 ng/L，CW-DVB 为 2~20 ng/L。回收率 78.3%~127.3% 之间；所有分析的相关系数的平均值在 0.99 以上。SPME 对天然水可重复使用 15~20 次。这取决于水中有机物和颗粒物的含量。方法成功地应用于希腊地表水源的测定。

(1) 化学药品 试验用除草剂 EPTC、草达灭、毒草安、氟乐灵、西吗三嗪、莠去津、扑灭津、特丁津、扑草净和草不绿从 Promo chem. (wesel, 德国) 购得。标准贮备液用甲醇配制，并要求集中于容量瓶中。整个分析使用 HPLC 级水，氯化钠、磷酸二氢钾、盐酸和

氢氧化钾购自 Merck (Darmstadt, 德国)。

(2) SPME 萃取头 手工操作 SPME 手柄和萃取头组装从 Supelco (Bellefonte, PA 美国) 得到, 使用不需调整, 65 μm 厚聚乙二醇-二乙烯基苯 (CW-DVB) 和 65 μm 厚聚二甲基硅氧烷-二乙烯基苯 (PDMS-DVB) 在 SPME 中用作萃取除草剂的固定相, 测定前, 萃取头在进样器内于 220 $^{\circ}\text{C}$ 处理 3 h, 打开进样通气口, 除去任何可能引起非常高的基线噪声和重叠峰的干扰物质。解吸过程期间, GC 柱加热炉温度保持在 240 $^{\circ}\text{C}$ 以上。

(3) 有关水样说明 所有水样都未经预处理和过滤。

(4) SPME 分析方法 3 ml 体积的标准溶液或样品置于 4 ml 小瓶中, 用 PTFE 隔膜密封, 样品萃取前及萃取期间要搅拌, 搅拌速度为 800 rpm。然后萃取头暴露在水相中 30 min 并在室温 (25 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) 下搅拌, 萃取后, 萃取头直接暴露在分析用的 GC 系统的热进样器中, 除草剂进行 5 min 热解吸。

(5) 色谱条件

① GC-FID。色谱分析使用带有 250 $^{\circ}\text{C}$ 火焰热解检测器 (FID) 的 Shimadzu 14A 毛细管气相色谱仪进行。分析物用涂有聚二甲基硅氧烷的 DB-1 柱 (J & W Scientific, Folsom, CA), 30 m $\times$ 0.32 mm 内径, 膜厚 0.25 μm 分离。用于分析的温度程序是: 55 $^{\circ}\text{C}$ (2 min), 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 210 $^{\circ}\text{C}$, 保持 15 min, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 270 $^{\circ}\text{C}$ 。进样温度是 240 $^{\circ}\text{C}$, 用不分流方式进样, 阀门打开 60 s, 分析物从 SPME 萃取头在分流/不分流进样器 (5 min 延迟时间) 解吸期间紧接着进行线性清洗。

氮气为载气, 配气压力为 83 kPa, 检测器气体是氢气和空气, 他们的流速分别为 50 ml/min 和 500 ml/min, FID 离子源是碱金属盐 (Rb_2SO_4) 键合在 0.2 mm 的螺旋铂丝上。

② GC-MSD。GC-MSD 为配有 DB-1 毛细管柱, 30 m $\times$ 0.25 mm, 涂有 5% 苯基甲基聚硅氧烷 (J & Scientific, Folsom, CA) 的 QP-5000 Shimadzu 仪器, 色谱条件如下: 进样器温度 220 $^{\circ}\text{C}$, 恒温箱温度程序 55 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 210 $^{\circ}\text{C}$, 保持 20 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 270 $^{\circ}\text{C}$, 氮气为载气, 压力为 14 psi^①。离子源和传送器温度分别保持 200 $^{\circ}\text{C}$ 和 240 $^{\circ}\text{C}$ 。质谱图在 70 eV 得到。用不分流方式进样, 阀门打开 30 s。

选择性农药的碎片离子被选作选择性离子监测模式和筛余物分析 (表 6-5), 离子图分为 5 组, 他们基于单个物质的保留时间在进样期间被依次记录。

表 6-5 典型碎片离子和选择性除草剂的相对丰度

化合物	(m/z) 主要离子 / (相对丰度, %)
EPTC	189 (19) $[\text{M}]^+$, 128 (76) $[\text{M}-\text{SCH}_2\text{CH}_3]^+$, 43 (100) $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$
草达灭	187 (25) $[\text{M}]^+$, 126 (100) $[\text{M}-\text{SC}_2\text{H}_5]^+$
毒草安	211 (8) $[\text{M}]^+$, 176 (30) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 120 (100) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}]^+$
氟乐灵	335 (10) $[\text{M}]^+$, 306 (100) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$
西玛三嗪	201 (78) $[\text{M}]^+$, 186 (62) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 173 (42) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$
莠去津	215 (57) $[\text{M}]^+$, 200 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 173 (32) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6]^+$
扑灭津	229 (53) $[\text{M}]^+$, 214 (84) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 187 (30) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6]^+$
特丁津	229 (33) $[\text{M}]^+$, 214 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 173 (48) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{CH}_3]^+$
扑草净	241 (100) $[\text{M}]^+$, 226 (62) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 184 (72) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{CH}_3]^+$
草不绿	269 (6) $[\text{M}]^+$, 188 (30) $[\text{M}-\text{COCH}_2\text{Cl}]^+$, 160 (38) $[\text{M}-\text{CH}_2\text{OCH}_3]^+$

① 1 psi = 6894.76 Pa。

8. 水体固体悬浮物中除草剂莠去津的固相微萃取^[25]

用固相微萃取 (SPME) 直接萃取固态悬浮液中 (20 g 固体/L) 莠去津。清洁的萃取头依次可萃取至少 15 种固体样品并具有好的重现性。最低的莠去津试验浓度 ($<10^{-7}$ mol/L), 用 EC 检测器没有观察到相关的干扰, 可获得好的分辨率和方法的浓度线性范围宽 ($10^{-7} \sim 10^{-4}$ mol/L)。从 SPME-GC 方法得到的数据和从微过滤-HPLC 测量得到的数据相关性非常好。建议测定莠去津的两种方法可任意选用。SPME 是一种新的、简单、清洁、无溶剂萃取技术。能分析含有高含量的颗粒物和腐殖质的土壤及水体样品中的低挥发性化合物。

(1) 莠去津标准溶液 98% 的莠去津 (Riedel de Haen AG, Seelze, 德国) 用来制备贮备溶液, 莠去津溶于蒸馏水中 (HPLC 级水), 搅拌, 偶合加热 ($50 \sim 60^{\circ}\text{C}$) 48 h, 莠去津在标准贮备液中浓度通过测定为 4.8×10^{-4} mol/L, 1.08×10^{-4} mol/L 和 0.78×10^{-4} mol/L。

(2) 土壤性质 土壤性质列于表 6-6。

表 6-6 土壤性质

土壤性质	有机质 /%	砂 /%	硅 /%	粘土 /%	pH 值	CEC (mmol/L/100 g)
Minota 土壤	2.0	80	11	7	6.21	9.3
Fifi Road 土壤	3.7	81	3	3	4.52	21.5

(3) 土壤稀浆样 称重 (0.5 g, 已预先筛分) 土壤样置于专门装置带有隔膜旋盖的 30 ml 圆底玻璃瓶中, 每一瓶加入 25 ml 蒸馏水 (HPLC 级水) 和莠去津标准溶液 (分别为 2 ml, 3 ml, 5 ml, 10 ml 和 15 ml 溶于 HPLC 级水中)。测定前土壤稀浆搅拌 2 周, 在方法试验期间在恒定的温度 (20°C) 维持搅拌。对所有土壤稀浆样品土壤浓度为 20 g/L。

(4) SPME-GC 分析 用 Supelco No. 5-7300 手工涂有 100 μm 厚的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 固相微萃取纤维 SPME 进行萃取, 纤维手柄装置 (Supelco No. 5-7330) 来自加拿大, 用针头刺穿装有土壤稀浆样的 25 ml 玻璃瓶的隔膜, 直接将纤维伸入磁力搅拌的土壤溶液中萃取, 夹住 SPME 的上部并停在瓶盖上, 30 min 后, 纤维缩回针管内, 针从隔膜上取下。

用注射针刺穿 GC 进样孔的隔膜, 萃取纤维伸入不分流的进样器内, 解吸条件: 10 min, 220°C (推荐最高), 吹脱。

带有 EC 检测器的 Hewlett-Packard 5890 GC 系统装置 (Hewlett-Packard Canada Ltd., Mississauga No, Canada) 和用不分流方式操作完成气相色谱分析。用一支 30 m J & W Scientific, DB-5, 0.32 mm 内径, 1.0 mm 柱 (Chromatographic specialties Inc., Brockville, ON, Canada)。色谱条件: 进样器温度 220°C ; 柱温 100°C (10 min), 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 250°C (5 min); 流速: 氮载气, 1.0 ml/min, 氦-甲烷 (5%) 配气, 60 ml/min, 解吸、吹脱 10 min。

莠去津加入到土壤稀浆的量要和总稀浆中浓度范围 0.67 ~ 103.4 mg/L 相一致, 并用上述方法分析。对每支纤维要作校正曲线 (莠去津在 HPLC 级水中)。

(5) 萃取头的清洗 在萃取之间, 用 BP-1 型超声波清洗器 (美国) 清洗萃取头 (纤维)。超声波清洗纤维和带有毛刷的平稳的机械清洗纤维结合完成。每次进样后, 浸入装有 HPLC 级水的超声波槽中轻轻刷洗 15 min, 然后再转至另一超声波槽洗 10 min。净化后的萃取头在 GC 进样孔内解吸 10 min。萃取纤维基本的辅助净化是将萃取纤维浸入清洗液中

25 min, 在超声波清洗槽中完成, 清洗液是 0.01 mol/L NaOH 和 5% 焦磷酸钠溶液。每次清洗后, 萃取纤维在气相色谱进样孔中于温度为 220 °C 解吸 10 min。

(6) 纤维的监测 纤维表面的物理状态用光学显微镜 (40 $\times$ 和 75 $\times$ 放大倍数) 和扫描电子显微镜 (SEM) (150 $\times$, 180 $\times$ 和 2000 $\times$ 放大倍数) 直接观察监测。在光学显微镜下观察是非破坏性的: 伸出纤维并放在光点中。用电子扫描显微镜观察, 纤维从支持金属棒切下, 粘合一特殊的用作电子导体并涂上一层薄的金 ($<100\text{\AA}$) 的碳棒上。

(7) 微过滤-HPLC 分析 SPME 进样后, 一个小的固体悬浮液 (约 100 μl) 立即被过滤并进入 HPLC 系统。过滤手工完成, 用易于处理的结状器、注射器和 Cameo 3N 注射过滤器, Nylon, 3mm, 0.45 μm (MSI, Westboro, MA, 美国)。

分析在由 Waters 6000A 泵、RphBiosil-ODS10 柱和 Waters 440UV 固定波长检测器 ($\lambda = 254\text{ nm}$) 组成的 HPLC 系统进行。水: 甲醇 (35:65) 流速为 1 ml/min, 压力 1200 psi ($8.3 \times 10^6\text{ Pa}$)。

用 HPLC 测定莠去津浓度, 是基于测定标准水溶液绘制的多点校正曲线计算而得。

9. 固相盘萃取和双柱毛细管电子捕获检测气相色谱测定人体血清中选择持久性有机氯污染物^[26]

人体血清中痕量级的持久性有机氯污染物 (POPs), 经固相盘萃取预分离和富集后, 进入为改善选择性而用的两种不同的毛细管柱上, 用电子捕获检测器的气相色谱法测定。EmporeTMC₁₈键合硅萃取盘片被用作最初的萃取和分析物的富集, 随后用浓硫酸净化和硅胶吸附色谱分析, 选择性 POPs 的回收率为 62%~74%, 重现性好 (RSD $<14\%$), 方法检测限为 5~10 $\mu\text{g/ml}$ 血清。方法可用于暴露评价。

(1) 化学药品 基于大量的报道及毒性, 后面联苯 (CB) 的同系物作为分析的目标物: 18, 28, 31, 44, 52, 66, 74, 99, 101, 105, 110, 118, 128, 138, 148, 153, 156, 157, 167, 170, 180, 183, 194, 199 另外, 还包括六氯苯 (HCB), 以及最近报道认为 HCB 是类二噁英化合物和 *P,P'*-DDE 作为 DDT 的主要代谢物, CB46 和 CB143 被用作代用标准, 1,2,3,4-四氯萘 (TCN) 作内标。选择它们的标准是 GC 柱中的流出特性和不存在于人体中。

所有溶剂 (甲醇、乙腈、己烷、二氯甲烷、丙酮、异辛烷) 为农药级 (Merck, Darmstadt, 德国), 甲酸和三乙醇胺为分析纯试剂, 单个 CB 同系物 (10 ng/ μl 在异辛烷中) 为购得, 所有溶液贮存在 -20 °C。无水硫酸钠在 120 °C 加热过夜后使用。溶剂从 15 ml 浓缩至 50 μl 做干扰试验。

(2) 仪器和材料 人体血清从血库取得, 血收集在真空系统管中, 收集后 24 h 内转移至冷罐中并离心 (15 min, 2000 g), 血清在 -20 °C 冷藏直至分析。

所有玻璃器皿要用洗涤剂洗, 水淋洗, 在铬酸中浸泡 24 h, 用蒸馏水丙酮和正己烷淋洗, 使用前, 用以后接触到的溶剂淋洗已处理的玻璃器皿。

EmporeTM萃取盘片 (C₁₈, 10 mm/6 ml) 从 3M company (st. paul, MN, 美国) 和 Varian positive pressure Manifold (Part 1223-420x) 得到, 用作固相萃取。硅胶柱体 (100 mg/ml) 从 supelco (Bellefonte PA, 美国) 购得。

Hewlett Packard 5890 系列 II GC 用氮气作载气 (N56 级)、装有电子捕获检测器 (ECD), 用 Ar/CH₄ (95:5) 作配气 (55 ml/min) 和 HP 3395 积分仪。以不分流方式进样 2 μl 。进样器和检测器温度分别为 260 °C 和 300 °C。应用两种不同的毛细管 GC 柱: 一种为

50 m×0.25 mm, $d_f = 0.10 \mu\text{m}$, CP-Sil5/C₁₈ 柱, 用 10% C₁₈ 涂在固定相上 (Chrompack, Middelburg, 荷兰); 另一种为 DB-XLB 柱, 60 m×0.25 mm, $d_f = 0.25 \mu\text{m}$ (J & W scientific, Folsom 美国), CP-Sil 5/C₁₈ 柱温度程序为: 80 ℃ 保持 0.5 min, 然后以 15 ℃/min 升至 180 ℃, 保持 5 min, 以 2 ℃/min 升至 260 ℃, 保持 10 min。另一柱 DB-XLB 的温度程序为: 80 ℃ 保持 0.5 min, 然后以 15 ℃/min 升至 220 ℃, 保持 5 min, 以 2 ℃/min 升至 275 ℃, 保持 25 min。对 CP-Sil5/C₁₈ 柱和 DB-XLB 柱入口压力分别为 20 psi^① 和 23 psi^①。

使用在异辛烷中的标准溶液定量, 绘制的多级校正曲线 ($r^2 > 0.97$), 覆盖每种同系物预期值的整个范围, 以峰面积比 (POP 响应/内标响应) 对 POPs 作图, 使用上述分析条件, 方法检测限在 5~10 Pg/ml 血清。

(3) 样品制备与净化 10 ml 人体血清加入代用标准 CB46 和 CB143 (每份血清 1.25 ng/ml)。萃取前, 加标试样在超声波槽中平衡 15 min, 然后血样同 10 ml 甲酸、500 μl 乙腈和 100 μl 三乙醇胺混合, 并用超声波处理 30 min 以达平衡。

在样品萃取前, EmporeTM 盘体用 500 μl 正己烷分两次洗涤并气流干燥。然后, 用 250 ml 甲醇活化盘体, 随后用 250 μl 去离子水分 2 次洗。调整后, 盘体不能干燥。为避免分析物过载或穿透, 两只盘体平行进行。每支含有 5 ml 待测样品, 2~4 psi 正压下装载样品后, 每只盘体用 500 μl 去离子水分两次洗、吸附剂床 20 psi 正压氮气流下干燥 (10 min) 和离心 (15 min, 2000 g)。每支柱用 500 μl 正己烷洗脱 3 次, 合并正己烷。

将 1 ml 浓硫酸加至合并的洗脱液中, 混合 3 min, 用离心机分离后 (5 min, 2000 g), 除去有机层, 硫酸层再用 300 μl 己烷洗。有机层合并在氮气流下浓缩至约为 100 μl , 硅胶盘柱体涂上被预先用 2 ml 二氯甲烷和正己烷混合液 (1:1, V/V) 及 2 ml 正己烷洗的 100 mg Na₂SO₄。将浓缩样品加到硅胶盘柱体上, POPs 用 4 ml 正己烷洗脱, 加入 50 μl 异辛烷作保持剂, 最后, 洗脱液在室温下用轻微的氮气流浓缩至约 50 μl 并转移至小瓶中。含有萃取液的管用 50 μl 异辛烷洗并移入小瓶中, 在 GC 分析前, 将 25 μl 内标 TCN (500 pg/ μl , 在异辛烷中) 加至最终的浓缩液中。

(4) 回收和质量保证 为了试验方法的性能、代用标准的回收率以及测定了 10 ml 加标血清样。分析了来自同样血库的血清, 其中 5 个加一样水平标准的样品和 3 个不加标的同样样品, 从加标的样品扣除不加标样品后, 即可算出 POPs 的绝对回收率。

以下操作是用来保证足够的质量。在每一色谱图中, 所有的峰用人工进行适当的积分, POPs 的鉴定是基于相对于内标的相对保留时间 (RRT)。RRT 与相应的标准差别大于 0.02 个单位, 被认为未被检测 (n. d.)。标准溶液包括所有同系物的标准溶液。每隔 6 次就进样 1 次, 以校正色谱仪和设备的变化, 为消除干扰要做试剂空白试验, 测定代用标准的回收率以保证他们在可接受的水平。至少, 80% 分相物的加标回收在 60%~115% 范围内。对于加标基体在重复试验中的百分比差必须小于 25%。

10. 环境水中选择性多氯联苯同系物和二氯二苯三氯乙烷 (DDT) 的微萃取和电子捕获气相色谱分析^[27]。

饮用水中选择性多氯联苯同系物和二氯二苯三氯乙烷 (DDT), 用 1 ml 正己烷萃取水样 10 min, 重复萃取 1 次。取混合萃取物等分部分直接进样至带有电子捕获检测器的毛细管气相色谱仪进行测定。定量限可达 40 ng/L, 回收率可达 $(82.4 \pm 5.14)\%$, 萃取时加入 1%~

① 1 psi = 6894.76 Pa。

2% (按重量) NaCl 和几滴丙酮, 有助于破碎乳液, 提高回收率。虽然回收率稍低, 但由于使用少量的溶剂 (2 ml 代替 300 ml) 及较少的时间, 优点远大于缺点。方法特别适用于对特别的 PCB 同系物和相关化合物的筛选。

(1) 试剂 PCBs、DDT 和两种相关化合物的分析标准从 ultra scientific 得到。

PCBs 第一组 (STD-1) 包括如下同系物: 100 (二氯一)、21 和 26 (三氯一)、49 (四氯一)、86 和 116 (五氯一) 和 136 (六氯一) 及某些 DDT 同系物; PCBs 第二组 (STD-2) 包括: 28 (三氯一)、52 (四氯一)、101 (五氯一)、118 (五氯一)、153 (六氯一)、137 (六氯一)、138 (六氯一)、153 (六氯一) 和 180 (五氯一)。

STD-1 贮备液 (1 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$), 将纯标准物配制于乙酸乙酯中 (CaLedon Ltd), 然后将他们混合在一起, 得到含有每种化合物浓度为 250 ng/L 的溶液。STD-2 混合贮备液浓度为 100 ng/L, 溶于正己烷中。水样用配制于甲醇中的贮备稀溶液 (2 ng/L) 增强。用于重现性和其他定量试验的工作标准溶液 (200 pg/ μl 、100 pg/ μl 、50 pg/ μl 、25 pg/ μl 、10 pg/ μl), 由配制于正己烷中的贮备液稀释配制。

所有溶剂是农药级或当量。

用作试验的水是双蒸馏水或去离子水, 用作代表环境基质的水是自来水。

(2) 带有电子捕获检测器的 Perkin-Elmer 8700 气相色谱装置, 和使用石英毛细管柱, 30 m $\times$ 0.32 mm (内径) 含有 0.25 μm DB-5 (J. W. Scientific) 备有一无活性的 1 m 长的石英前置柱 (0.53 mm 内径)。仪器设置的条件是: 初始温度: 55 $^{\circ}\text{C}$, 以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$, 再以 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$, 以 2.1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 214 $^{\circ}\text{C}$, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$, 并保持 0.1 min, 进样器温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度为 350 $^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 方法 这是试验的标准方法。试验条件不同的, 以数据表明。

① 水样的增强。将溶于甲醇的 2 ng/ μl 的标准溶液 50 μl 加入置于烧杯中的 500 ml 水中, 并用磁力搅拌器搅拌溶液 10 min, 搅拌要有足够的速度以产生旋涡, 保证相适当的接触, 萃取前, 将 10 g 氯化钠 (商品) 加到水样中, 然后将溶液转至 500 ml 容量瓶以备萃取。

② 水样萃取。将 1 ml 正己烷加到置于 500 ml 容量瓶的水样中, 溶液搅拌 10 min, 平衡以后, 用巴氏移液管吸取, 用 1 ml 正己烷重复萃取, 混合两部分萃取液大约 1.8 ml, 将其定容 2 ml, 平衡期间添加几滴丙酮以加速相分离和有助于破碎乳状液。用这个方法得到的正己烷萃取物, 进样前不用干燥, 而对净化或色谱观察没有反作用。

③ 定量。通过一窄小的进样套管将 1 μl 试液很快地注入色谱仪。定量是同 100 pg、50 pg、12.5 pg 或 10 pg 的表观标准的峰高相比较完成。

④ 净化。萃取液用氮气蒸发至 1 ml, 注入预先用 5 ml 正己烷洗过的 FLORISIL SEP-PA 柱。用 4 ml 正己烷洗出并用氮气蒸发至 2 ml。

(4) 质量控制 为了定性和定量, 一开始气相色谱仪被优化在质量控制程序中。

依照每种同系物 100 pg 的峰高, 偏差系数的最小值和最大值对 STD-1 是 1.70%, 对 PCB-116 和 PCB-10 为 9.50%。对 STD-2 值是 2.22%, 和对 PCB-28 及 PCB-137 是 6.78%。

线性响应在 1000~10 pg 之间, 用 P-E 8700GC, 对所有 STD-1 组分其一般的检测限为 10 pg, PCB-86 和 PCB-136 的偏差系数分别为 9.20%~26.9% 之间, STD-2 偏差值为 3.55%, 对 PCB-137 和 PCB-52 为 10.5%。

11. 毛细管柱气相色谱法测定水中痕量拟除虫菊酯杀虫剂^[28]

用石油醚萃取水样, 萃取液经氮气吹扫浓缩后, 经毛细管柱分离、电子捕获检测器检

测。水样中甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯(功夫)、高效氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯被定量测定。最小检测量甲氰菊酯为 6×10^{-10} g, 功夫为 1×10^{-9} g, 高效氯氰菊酯为 1.5×10^{-9} g, 氰戊菊酯为 2×10^{-9} g, 溴氰菊酯为 2.6×10^{-9} g, 取 200 ml 纯水, 加入 0.5 ml 工作液, 一次萃取回收率均大于 70%, 满足快速分析的要求。对地表水、鱼塘水实际样品进行了测定。

(1) 仪器与试剂 气相色谱仪, HP 6890 plus (带微池 ECD 检测器); 氮气吹扫浓缩管(自行设计、定做、容积 25 ml、带有 5 ml 刻度)。

石油醚, 光学纯, 60~90 ℃ 沸程; 无水硫酸钠, 分析纯; 标样: 甲氰菊酯 (95.0%), 功夫 (97%), 高效氯氰菊酯 (96.0%), 氰戊菊酯 (97.5%), 溴氰菊酯 (98.5%)。

标准贮备液: 于 10 ml 容量瓶中分别称取 0.5 mg、1.5 mg、0.3 mg、1.0 mg 和 0.8 mg 的甲氰菊酯、功夫、高效氯氰菊酯、氰戊菊酯及溴氰菊酯标样, 用石油醚溶解、定容至刻度, 由于用作标准的物质在其纯度大于或等于 96% 时, 可直接用重量计算标准浓度而不必作纯度校正, 所以分别得到 48 mg/L、150 mg/L、30 mg/L、100 mg/L 和 80 mg/L 的标准贮备液。

标准使用液: 根据样品的实际浓度稀释标准贮备液而得。本文所用使用液为取 1.0 μ l 贮备液于石油醚中, 定容至 10 ml, 得到 4.8 μ g/L、15 μ g/L、3.0 μ g/L、10 μ g/L、8 μ g/L 的混合溶液。

(2) 样品前处理 取 200 ml 水样(经测试其 pH 值约为 7.0)于 250 ml 分液漏斗中, 加入 4 g 无水硫酸钠, 混匀后加入 20 ml 石油醚萃取 5 min, 其间不断放气。若乳化严重, 可再加入少量硫酸钠。静置 20 min 待分层后, 放掉下段的水层, 溶剂层中加入 0.2 g 无水硫酸钠干燥后收集于吹扫浓缩管中, 经氮气吹扫浓缩至 1.0 ml 待分析。

(3) 色谱条件 色谱柱: HP-5 (5% 苯基甲基硅氧烷), 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m; 柱温 230 ℃; 检测器温度: 300 ℃; 汽化室温度: 250 ℃; 恒压方式, 柱前压: 15 psi^①; 分流比: 16.9:1; 配气: 40 ml/min; 进样 1.0 μ l。

(4) 定量方法 峰面积外标法定量, 公式如下:

$$C_x = (A_x \times C_s \times V_o) / (A_s \times V_x)$$

式中, C_x 、 A_x 分别为样品中农药的浓度 (μ g/L) 和峰面积; C_s 、 A_s 分别为标样中农药的浓度 (μ g/L) 和峰面积, 由仪器所配工作站自动完成; V_o 为样品取样体积 (ml), V_x 为样品提取液体积 (ml)。

12. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制^[29]

以美国 EPA 方法为基础, 采用回收率指示物控制回收率, 用内标法定量, 进行沉积物中多环芳烃和有机氯农药分析方法的质量保证和质量控制实验。多环芳烃指示物回收率为 50.67%~97.33%, 目标化合物的回收率为 58.67%~96.33%, 方法检测为 3.30~9.26 μ g/kg; 有机氯农药的指示物回收率为 97.15%~99.39%, 目标化合物的回收率为 60.9%~102.1%, 方法检测限为 0.11~0.35 μ g/kg。方法全流程、质量保证和质量控制及回收率均达到美国 EPA 的要求。

(1) 仪器与试剂 气相色谱-质谱联用仪 (HP5890 II GC/5972MSD); 气相色谱仪-⁶³Ni 电子捕获检测器 (HP5890 II GC-ECD)。

① 1 psi = 6894.76 Pa。

多环芳烃标准物质：蔡、茈、二氢茈、茈、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[ghi]混合标样(us-106N)、多环芳烃回收率指示物标样：蔡-dg、二氢茈-d₁₀、茈-d₁₀、-d₁₂、-d₁₂、(us-108N)混合标样，均购自美国 ULTRA Scientific。内标为六甲基苯，购自 Aldrich 公司，分析纯。

有机氯农药标准物质： α -BHC, β -BHC, δ -BHC, γ -BHC, P, P' -DDD, P, P' -DDE, P, P' -DDT 和艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹 II、异狄氏剂醛、硫丹硫酸盐、硫丹 I、七氯、七氯环氧化物、甲氧滴滴涕混合标样(US-1128)，购自美国 ULTRA Scientific, O, P' -DDT 购自中国国家标准物质中心(GSBG23008-92)；有机氯农药回收率指示物标样为 4,4'-二氯联苯(PPS-120)，内标为 2,4,5,6-四氯间二甲苯和十氯联苯(ISM-320)，均购自美国 ULTRA Scientific。

(2) 多环芳烃的 GC-MSD 分析条件 HP-5 色谱柱(50 m×0.32 mm×0.17 μ m)，程序升温：45 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{3^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 200 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 285 $^{\circ}$ C (30 min)；无分流进样，载气为氦气，流速 2.0 ml/min，柱头压 10.0 psi^①。

离子源为电子轰击源(EI)；电子倍增器的电压(EMV)为 1600 eV；扫描质量范围 m/z 50~500 amu，数据采集与处理系统为 HP 化学工作站。

根据质谱特征离子及相对保留指数进行样品定性，并与仪器所附谱库(WILEY)的标样质谱图进行比较，其吻合度>95%。使用内标法定量，内标化合物为六甲基苯。

(3) 有机氯农药的 GC-ECD 分析条件 HP-5 色谱柱(50 m×0.32 mm×0.17 μ m)，程序升温：100 $^{\circ}$ C (0.1 min) $\xrightarrow{4^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 290 $^{\circ}$ C (10 min)；无分流进样，载气为高纯氮气，流速 2.5 ml/min，柱头压 16.0 psi。

利用已知浓度的混合标准，6 次分析的平均保留时间对照各色谱峰保留时间对实际样品中的农药进行样品定性，并通过 GC-MSD 确证，内标法定量，内标化合物为 2,4,5,6-四氯间二甲苯和十氯联苯。

(4) 化学分析全流程的 QA/QC 措施 对每个分析样品(包括样品、方法空白、基质加标、加标空白)，都要添加指示物(Sunogate)标样，以控制分析流程的回收。

每分析 15 个样品要增加方法空白，加标空白，基质加标，基质加标平行样、样品平行样。

(5) 仪器方面的 QA/QC 措施 用 50 ng DFTPP(十氯二苯基麟)校正 GC-MSD，用 DDT 降解标样检查 GC 的进样口，每个工作日调试 1 次。

测定仪器标准偏差(s)，仪器检测限(IDL)。

用内标法建立工作曲线，每个目标化合物各浓度点的相对响应因子(RRF)的相对标准偏差(RSD)必须小于 25%，用已建立的工作曲线测定已知浓度的标准溶液，测定值与已知值差应小于 20% 以内。

13. 固相微萃取与色谱联用方法分析水中 12 种有机氯化合物^[30]

运用顶空固相微萃取与色谱联用方法(HS-SPME-GC)对水中残留有机氯化合物进行了分析。

^① 1 psi = 6894.76 Pa。

(1) 仪器与试剂 惠普 6890 气相色谱仪 (配备电子捕获检测器); 德国 Bendelin 超声恒温仪; 固相微萃取装置 (加拿大 Supelco 公司, 配有聚二甲基硅氧烷, 聚丙烯酸酯和聚乙二醇-20M 3 种固相涂层); Sep-Pak_{C₁₈} 固相萃取装置 (美国 Waters 公司)。

1,3,5-trichloro benzene (TCB), 1,2,3-TCB, 1,2,3,5-tetra-Chlorobenzene (TTCB), 1,2,3,4-TTCB, α -hexachlorocyclohexane (HCH), hexachlorobenzene (HCB), β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, aldrin, dystrene, dieldrin 等 12 种有机氯化物购于 Institute of organic Industrial Chemistry, Poland, GR 级, 其余有机试剂均为 AR 级。

(2) 固相萃取条件 在 4 ml 试剂瓶中加入 0.25 g NaCl, 然后加入浓度分别为 100 $\mu\text{g/L}$ 的含有 12 种有机氯混合标准贮备液 1 ml, 立刻密封, 在 70 $^{\circ}\text{C}$ 的超级恒温条件下, 进行顶空-固相微萃取 (HS-SPME) 富集待测物, 平衡 7 min 后, 将 SPME 装置取出, 迅速插入气相色谱气化室进行热解析, 利用气化室高温解析目标待测物。

(3) 固相萃取和液-液萃取条件 固相萃取 (SPE): 将 Sep-Pak _{C₁₈} 柱依次用超纯水淋洗、2~4 ml 甲醇活化, 再取 1 ml 含有 100 $\mu\text{g/L}$ 的 12 种有机氯化物贮备液逐滴通过该柱, 然后用 3 ml 苯洗脱并控制使其逐滴流出, 洗脱液用 N_2 吹至 0.3 ml 左右, 取该残留液进行色谱分析。液-液萃取 (LLE): 取 5 ml 上述贮备液, 用正己烷 3 $\times$ 5 ml 萃取、合并。在氮气流下浓缩至 1 ml, 取 1 μl 进行色谱分析。

(4) 色谱条件 气相色谱采用 HP-5 毛细管柱, 0.25 mm $\times$ 30 m, 膜厚 0.25 μm ; 气化室温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 检测器 ECD, 290 $^{\circ}\text{C}$; 初始柱温度 100 $^{\circ}\text{C}$, 不停留, 以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升高至 190 $^{\circ}\text{C}$ 。无分流方式进样。

14. 分层快速微萃取测定水中有机氯农药^[31]

以异丙醇作有机相, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合物作盐析剂的微萃取方法可用于测定水中 16 种有机氯农药, 在这样条件下, 50 ml 水样, 用 120~200 μl 即可完成萃取, 有机化合物从水相的富集因子在 100~400 范围内, 浓度低至 2.5 ng/L 的有机氯农药, 一次萃取即可完成而不再需要富集步骤。方法成功地用于测定西班牙的雨水和雪样中的有机氯农药, 发现浓度范围分别为 2~9 ng/L 和 2~50 ng/L 的 α -HCH 和 γ -HCH。方法特别适用于样品量稀少的情况。

(1) 仪器和条件 Varian Star 3400 Cx 气相色谱仪, 配有分流-不分流及 SPI (柱头及温度程序)——varian 8200 Cx 自动进样器两种, 和 ECD⁶³Ni 检测器, 色谱数据在 Star 色谱工作站取得和处理。

在两种情况中, 用两种不同的毛细管柱; SPB-5 (Supelco, Bellefonte, P.A, 美国) 60 m $\times$ 0.25 mm 内径 $\times$ 0.25 μm 膜厚和 MFE-1701 (Analisi Vinicos, Tomelloso, 西班牙) 60 m $\times$ 0.25 mm 内径 $\times$ 0.25 μm 膜厚, 2 m $\times$ 0.32 mm 内径, 前置柱 (J. & W. Scientific, Fisons)。

(2) 色谱条件 使用如下条件: 不分流进样; 进样器温度 210 $^{\circ}\text{C}$, 不分流时间 1 min。SPI 进样: 最初进样器温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 150 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$ 。适用于其余分析。

另外两种情况的条件如下: 温度程序: 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, 然后以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 185 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min, 以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$, 最后时间为 6 min, 检测器温度为 300 $^{\circ}\text{C}$; 载气为氢气, 流速 1.45 ml/min, 配气 N_2 , 流速 30 ml/min。

(3) 试剂及溶液

① 使用下列试剂: 残余物分析级的异丙醇 (Merck, Darmstadt, 德国), 无水硫酸铵,

1 分子水的磷酸二氢钠，分析纯无水硫酸钠。

水的电阻率高于 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ，由 (Milli-Q) 纯化系统获得 (Millipore)。

② 使用如下标准物：七氯、七氯环氧化物、 α -硫丹、硫丹硫酸盐和六氯苯 (sugelabor, 西班牙)， α -六六六 (α -HCH)、 β -六六六 (β -HCH)、 γ -六六六 (γ -HCH、高丙体六六六)、异狄氏剂、狄氏剂、艾氏剂、 β -硫丹、4,4'-DDD、4,4'-DDE、4,4'-DDT 和 Chlorpiriphos (Imatra, 西班牙)。

在异丙醇中的单个标准溶液，用异丙醇稀释在正己烷中的 $500\text{ }\mu\text{g/g}$ 的标准溶液配制。

配制含有所有化合物的异丙醇标准溶液。当需要时，将标准溶液适当稀释。

已知农药浓度的水样是将含有每种化合物约 $500\text{ }\mu\text{g/g}$ 的异丙醇标准溶液，加入 Milli-Q 水中制备得到。在所有情况中，水相中异丙醇的量都忽略不计（例如， 100 ng/L 水溶液 50 ml 仅含有异丙醇 10 ml ，不影响三元平衡），所有标准溶液贮存在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并重量测定控制。

(4) 试验方法 摇动装有 50 ml 水样、 37.71 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 6.85 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $10\text{ }\mu\text{l}$ 四氯苯 (TCN) 和浓度分别为 $6.0\text{ }\mu\text{g/g}$ 和 $6.8\text{ }\mu\text{g/g}$ 的 PCB-209， 1.2 ml 异丙醇的分液漏斗，直至所有盐溶解（约 8 min ）。静置相分离后，用巴氏移液管移出约 $120\text{ }\mu\text{l}$ 有机相，转移至微量玻璃小瓶，然后进样到气相色谱仪。

含有每种 OCP 5 ng/L 、 10 ng/L 、 20 ng/L 、 50 ng/L 、 100 ng/L 、 200 ng/L 和 1000 ng/L 以及用作内标的 TCN 和 PCB-209 的水溶液，被用于校正随后的微萃取操作。

空白样由在相同条件下作为未知样萃取的 Milli-Q 水制备。

回收试验是将分层的总有机相转移至已用异丙醇洗涤过的分液漏斗中，制备一固定重量的溶液（重量控制），分析这些有机溶液，将结果插入在异丙醇中事先制作的校正曲线。这个操作应用于所提到的 OCPs 以及 TCN 和 PCB-209。

(5) 样品收集 所有水样收集于 1 L 或 2.5 L 棕色玻璃瓶中，玻璃瓶存放在暗及冷的地方 ($+4\text{ }^{\circ}\text{C}$)。分析前最多放置 5 天 ，用配有直径 30 cm 玻璃漏斗的不锈钢雨水计，在两处采样点采样。在不下雨时瓶是关着的。为避免颗粒物的干沉降，雨停后瓶子立即关上。

(6) 分层微萃取 水-异丙醇-硫酸铵三元体系最佳分层点为：水：异丙醇： $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为 $50:1.2\text{ (V/V)}:37.71\text{ g}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。在这些条件下，大约 $120\text{ }\mu\text{l}$ 小体积的异丙醇可取得富集因子在 $100\sim400$ 范围内。

除了艾氏剂、 P,P' -DDD 和 P,P' -DDT 外，所有化合物的线性范围在 $5\text{ ng/L}\sim1\text{ }\mu\text{g/L}$ 内；对艾氏剂和 P,P' -DDD 的定量限为 20 ng/L ； P,P' -DDT 的定量限为 30 ng/L 。方法重现性，以相对标准偏差表示为 6% 左右。

15. 岩溶地下水中微量有机氯、有机磷农药的气相色谱测定^[32]

岩溶地下水中 10 种有机氯和有机磷农药 DDVP、 α -666、 γ -666、 β -666、 δ -666、乐果、4049、1605、 O,P' -DDT 和 P,P' -DDT。当测定水样为 50 ml 时，加入 160 g NaCl ，pH 值为 $5\sim6$ ，用 60 ml 苯分 3 次振荡萃取，每次 10 min ，然后用电子捕获检测器气相色谱测定，以外标峰高法定量，有机氯农药的最低检测限为 0.01×10^{-9} (α -666)，有机磷农药最低检测限为 $0.1\text{ }\mu\text{g/L}$ (DDVP)。方法的平均回收率为 $86\%\sim106\%$ ，变异系数不大于 13% ，对实际岩溶地下水样中微量农药进行了测定。

(1) 仪器 SP-501 型气相色谱仪（带电子捕获检测器，鲁南化工仪器厂）。

K. D 浓缩器（上海玻璃仪器二厂）。

(2) 试剂 苯 (AR): 用浓硫酸洗涤至硫酸层无色, 蒸馏水洗至中性, 无水硫酸钠干燥, 再重蒸馏, 收集中间馏分, 并进行检查, 无干扰峰即可。

氯化钠 (AR): 经灼烧处理后使用。

无水硫酸钠 (AR): 用前在 200 ℃ 温度下烘烤 4 h, 密封保存备用。

农药标准品 (色谱纯): α -666、 β -666、 δ -666、 O, P' -DDT、4049 (德国), DDVP、1605 (天津农药厂), γ -666、 P, P' -DDT, 乐果 (成都农药厂)。

二次蒸馏水, 做空白试验, 无干扰峰即可。

(3) 测定步骤

① 气相色谱测定条件: 1.5 m × 4 mm 玻璃柱 (固定相为 1.5% OV-17 + 1.95% QF-1, 100~120 目, Chromosorb W-HP), 测定前, 注入一定量乐果, 使其达到柱吸附饱和; 汽化温度 230 ℃; 柱温 200 ℃; 检测器温度 200 ℃; 载气高纯氮 (北京氧气厂), 流速 55 ml/min, 柱前压力 2 kg/cm²; 脉冲间隔 75 μ s; 放大器 $10^2 \times 1/2$; 纸速 5 mm/min; 进样量 1~5 μ l。

② 校正曲线的绘制: 用苯配成 1.00 mg/ml, 10 种农药原始标准溶液, 再用苯稀释原始标准溶液配制所需浓度, 以浓度和相应峰高绘制标准曲线。

③ 样品的处理和测定: 水样用 20% 及 1% 氢氧化钠溶液调整 pH 值为 5~6, 加氯化钠, 用苯萃取, 萃取液经无水硫酸钠干燥后, 以 K-D 浓缩器进行浓缩, 速度应控制在 1~2 滴/s, 浓缩液用苯稀释至一定体积, 取 1~5 μ l 进气相色谱测定。

分析试样的同时, 应做标准样品的测定。在 500 ml 二次蒸馏水中, 加入接近待测组分浓度的混合标准溶液, 按测定条件进行处理和测定。

④ 定性和定量: 根据被测定农药组分和标准浓药样品, 在相同条件下得到的保留时间定性。用外标-峰高定量。计算公式如下:

$$C_x = \frac{C_s \cdot h_i}{h_s} = kh_i$$

式中 C_x ——试样中被测农药组分的含量, μ g/L;

C_s ——被测定农药组分相对应的标准溶液浓度, μ g/L;

h_s ——被测定农药组分相对应的标准峰高, mm;

h_i ——试样中被测农药组分的峰高, mm;

k —— $C_x - C_s$ 之相关因子, $[(\mu\text{g/L})/\text{mm}]$ 。

四、多环芳烃

1. 焦炉降尘中多环芳烃的毛细管超临界流体色谱分析^[33]

在用 SP-502 型气相色谱仪改装成的毛细管超临界流体色谱仪上, 进行 9 种 PAH 的毛细管超临界流体色谱 (CSFC) 分析。超临界流体色谱的条件是: 柱温 110 ℃; 程序升压 9.0 MPa (5 min) $\xrightarrow{1.4 \text{ MPa/min}}$ 28.0 MPa。各组分保留时间的相对标准偏差为 1.4%~3.0%, 定量分析的相对误差为 1.4%~6.0%。同时试验了焦炉降尘样品, 得到较好的定性和定量分析结果。

(1) 仪器与试剂 CSFC 仪 (自行改装), 5.5 m × 80 μ m SE-54 弹性石英毛细管柱 (中国科学院兰州化学物理研究所), 高纯液体 CO₂ (山东龙口桥丰化工厂, 纯度 > 99.5%)。萘、苊、蒽、菲、荧蒽、芘、苯并 [a] 芘、苯并 [a] 蒽、苯并 [ghi] 均为色谱纯。二氯

甲烷为分析纯。混合标样：萘 1.002 g/L，苊 1.188 g/L，菲 1.188 g/L，蒽 0.528 g/L，荧蒽 1.010 g/L，芘 0.362 g/L，苯并[a]芘 0.706 g/L，苯并[a]蒽 0.906 g/L，苯并[ghi] 0.528 g/L。

(2) 降尘样品的采集与处理 用集尘缸在济南军区防水材料厂采集降尘样品，采集高度 1.5 m，采样时间 0.5 h，采样间隔时间 1 h，样品在 80 ℃ 烘 24 h，过 0.25 mm 孔径筛子，取过筛样品 8.00 g，用 150 ml CH₂Cl₂ 索氏萃取 48 h，用 K-D 浓缩器在氮气保护下浓缩至 1.0 ml 备用。

(3) CSFC 分析条件 SE-54 (5.5 m × 80 μm) 弹性石英毛细管柱，柱温 110 ℃，柱压 9.0 MPa (5 min) $\xrightarrow{1.4 \text{ MPa/min}}$ 28.0 MPa，进样量 0.5 μl，分流比 1:10，FID 检测器温度 360 ℃。

Hicap-CPB10-S25 弹性石英毛细管柱，柱温 150 ℃ (2 min) $\xrightarrow{4 \text{ }^\circ\text{C/min}}$ 210 ℃ (30 min)，进样量 0.5 μl，分流比 1:10，FID 检测器温度 360 ℃。

2. 超临界二氧化碳萃取-GC/MS 测定土壤中的多环芳烃^[34]

用超临界二氧化碳流体和改良剂 5% 的二氯甲烷/甲醇，在温度为 120 ℃、压力为 34 MPa 下进行萃取。GC/MS 分析时除采用外标外，还加入了 6 种同位素 PAHs 内标以校正各段的响应因子。应用该方法实际测定了中国不同地区未开垦森林的表层土壤中的 PAHs。方法的检出限，由萘到芘等 8 个 PAHs 为小于 0.005 μg/g，苯并[a]蒽至二苯并[ah]蒽等 8 个小于 0.01 μg/g。

(1) 试剂和药品

16 种多环芳烃：Aldrich 公司，美国。

6 种氘同位素多环芳烃：Aldrich 公司，美国。

二氧化碳：超临界萃取纯，气体产品公司，加拿大。

多环芳烃泥砂保证参考物 (CRM)：EC-1，加拿大。

单个多环芳烃储备液用甲苯配制，浓度为 1000 或 500 μg/ml。

16 种 PAHs 混标溶液为 0.1~2 μg/ml

6 种氘同位素 PAHs 混合物的内标浓度为 30~100 μg/ml。

(2) 样品的采集和制备 9 个土壤样品采自中国的福建、湖南、山西、西藏、辽宁等不同省 (区) 市，均为 30 年以上未开垦森林土壤。采样时，小心地拨去落叶层，采集 0~20 cm 的表层土壤。在避阳光直射下自然风干 1 周，压细、混匀、过筛获得直径小于 2 mm 的土壤样品供分析用。

(3) 样品的超临界流体萃取 用超临界流体萃取仪 (HP7680T 型，惠普公司，美国) 进行萃取。在仪器耐高压的不锈钢萃取管里依次填入 200 mg 塞里塑料 (celite)、1.00 g 样品、500 μl 纯水，混匀后仔细地装在 SFE 萃取仪中。萃取流体是二氧化碳，萃取时加 5% 4:1 的二氯甲烷/甲醇作为改良剂。萃取温度为 120 ℃，压力为 34 MPa，流速 2 ml/min。动态萃取 3 次，共 40 min。萃取出来的 PAHs 收集在一个 C₁₈ 的冷阱中，萃取后冷阱被加热到 40 ℃，用异十烷和二氯甲烷混合液 2 ml 将 PAHs 洗脱出来，得到含 PAHs 的萃取液。

(4) PAHs 的 GC/MS 分析 萃取得到的萃取液，在氮气流下浓缩，然后加入 20 μl 含 6 种氘同位素的 PAHs 内标溶液，用异十烷定容到 1 ml，装入小瓶，准备分析。

分析用美国惠普公司 HP5890 型毛细管气相色谱仪，联接有 5972 型电子轰击离子源

(F1) 质谱, 毛细管柱是 30 m×0.25 mm HP-S-MS 石英柱。色谱条件是: 初始温度 70 ℃、保持 1 min, 然后以 30 ℃/min 升至 120 ℃, 以 4 ℃/min 升至 280 ℃。载气为氦气、压头为 35 kPa。由 HP7673 型自动进样器进样, 进样量 1 μ l, 测定结果列于表 6-7。

表 6-7 各种 PAHs 的 M/Z 及在未开垦森林土壤中含量/(μ g/g)

PAHs	M/Z	福建省 杉洋	湖南省 杨家界	湖南省 西杨家	西藏 色季拉山	北京 密云	辽宁省 清元	辽宁省 章古台	黑龙江省 安宁	山西省 关帝山
苯	128	2.294	7.114	5.812	4.241	4.015	6.193	1.261	6.083	4.931
萘	152	<0.005	0.235	<0.005	0.233	<0.005	0.115	<0.005	0.181	0.455
苊	154	<0.005	0.371	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.125	<0.005
芴	166	0.703	2.474	2.394	0.884	0.881	0.531	<0.005	0.805	2.294
菲	178	3.545	7.542	11.263	4.341	4.082	2.864	0.974	8.972	10.741
蒽	178	<0.005	0.513	0.291	0.261	<0.005	0.133	<0.005	1.173	0.775
荧蒽	202	0.352	0.584	0.664	0.814	0.924	0.582	0.284	1.225	1.503
芘	202	0.061	0.322	0.332	0.431	0.035	0.531	0.165	0.821	<0.005
苯并[a]蒽	228	<0.01	<0.01	<0.01	0.14	0.42	<0.01	<0.01	<0.01	0.70
	228	<0.01	0.26	0.22	0.13	0.53	0.26	<0.01	<0.01	0.93
苯并[b]荧蒽	252	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.16	<0.01	<0.01	<0.01	1.01
苯并[k]荧蒽	252	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.07	<0.01	<0.01	<0.01	0.92
苯并[a]芘	252	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.21	<0.01	<0.01	<0.01	0.41
苊并[1,2,3-cd]芘	276	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
苯并[ghi]芘	276	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
二苯并[a,h]蒽	278	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

3. 大气有机污染物的吸附剂富集-超临界流体萃取-色质联用分析^[35]

以吸附剂 GDX-502 富集大气中痕量有机污染物, 接着用超临界流体萃取, 用 GC-MS 鉴定分析, 能同时测定 35 种有机化合物。其中 PAHs 有 6 种, 35 种有机物的平均回收率为 84.5%~108.9%, 相对标准偏差为 1.5%~12.0%。

(1) 仪器和试剂 SFE 仪 (山东大学环境工程系与山东鲁南化工仪器厂联合研制), GC-14A 型气相色谱仪 (日本岛津公司生产), C-R6A 数据处理仪 (日本岛津公司产), SE-30, 25 m×0.25 mm×0.2 μ m 弹性石英毛细管柱 (中国科学院兰州化物所产), HP-5890GC-HP5970BMSD (HE-WLETT PACKARD), 60 ml 索氏抽提器 (北京玻璃仪器厂), kuderna-Danish 浓缩器 (北京玻璃仪器厂), 恒温水浴箱 (深圳国华仪器厂), 大气采样器 (青岛崂山环保仪器实验所)。

高纯液体 CO₂ (山东龙口桥丰化工厂产, 纯度>99.95%), 丙酮、甲醇、CH₂Cl₂ 均为 AR 纯试剂, 二次蒸馏纯化, GDX-502 (天津试剂二厂产)。

(2) 大气样品的采集 GDX-502 在氮气保护下, 于 200 ℃活化 8 h, 冷却后装入过滤管中, 用大气采样器采集山东大校园空气中有机污染物, 采样流量 0.5 L/min, 采样时间 96 h (1995 年 12 月)。

(3) 样品的超临界流体萃取 选择超临界流体萃取 (SFE) 条件为: 40 MPa, 100 ℃, 0.5% 甲醇改性液态 CO₂ 用量为 10 ml。

准确称取 0.5000 g 吸附剂放入 2.5 ml 萃取池中, 在 40.0 MPa, 100 ℃下先静态萃取 15 min (打开恒温加热箱前面的 3 个阀门, 关闭恒温加热箱后面的阀门), 然后用 10 ml 0.5% 甲醇改性液态 CO₂ 动态萃取 (同时打开恒温加热箱后面的阀门), 流速为 0.5 ml/min, 萃取时间为 20 min, 萃取物收集在 4.0 ml 丙酮中, 萃取完毕后定容至 1.0 ml。

(4) GC 分析条件 色谱柱: SF30 ($25\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.2\text{ }\mu\text{m}$), 柱温 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (保持 4 min) 以 $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (保持 30 min)。进样量 $1\text{ }\mu\text{l}$, 进样器温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, FID 检测器温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 量程 1, 衰减 1, 分流比 1:60。

(5) GC-MS 分析条件 进样口温度: $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, 柱温: $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (保持 4 min) 以 $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (保持 30 min)。载气: 高纯氮, 流量: $0.8\text{ ml}/\text{min}$, 接口温度: $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 离子源: EI 源, 电离电压: 70 eV , 倍增电压: 2600 eV 。

4. 使用 C_{18} 固相萃取膜-色质联用定量分析饮用水中痕量多环芳烃^[36]

用 C_{18} 固相萃取膜萃取饮用水中的有机物, 以 GC/MS 法鉴定多环芳烃 (PAHs)。使用 16 种多环芳烃混合标准样绘制标准曲线, 以内标法对 PAHs 进行定量分析。采用该方法研究某水厂经过深度处理后的出厂水中的 7 种多环芳的含量, PAHs 的平均回收率为 $94.0\% \sim 97.7\%$ 。检测限为 $0.001\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$ 。

(1) 仪器和装置 固相萃取装置 (3MCo.) C_{18} 萃取膜 (47 mm 直径, 3MCo.), 聚四氟乙烯过滤器 (250 ml , 3MCo.), 容量为 5 L 的下口瓶, 缓冲瓶, 无油真空泵, HP5890 II GC/5927MSD 色质联用仪。

(2) 试剂 正己烷、二氯甲烷、甲醇、乙酸乙酯试剂均为分析纯, 并经全玻璃系统二次蒸馏; 所有玻璃器皿先用洗液清洗, 静置过夜, 然后依次用自来水、重蒸馏水冲洗, 于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干, 然后放入马弗炉中 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h; 聚四氟乙烯过滤器依次用甲醇和二氯甲烷的混合液、正己烷超声清洗; 标准样品: 16 种 PAHs 混合标准液 (来源于 ultra Scientific, Cat. # us-106N)。替代掺杂物 (菲- d_{10} 、 d_{12} 、 d_{12} 来源于 ultra Scientific, Cat. # us-108N)、内标 (六甲基苯, 来源于 Aldrich, 分析纯)。

(3) 采样 采样时用 $6\text{ mol}/\text{L}$ 盐酸把水样调至 $\text{pH} \leq 2$, 密封保存运至实验室, 24 h 内完成萃取。

(4) 水样萃取及操作 水样预处理: 加入甲醇 ($5\text{ ml}/\text{L}$) 到水样中, 充分摇匀, 添加替代掺杂物 (surrogate) 于水中, 用于控制整个流程的回收率。

C_{18} 固相萃取膜的清洗与活化: 用 5 ml 二氯甲烷/乙酸乙酯 (1:1) 浸泡固相萃取膜 3 min, 然后持续抽真空 1 min (真空度为 130 m 高汞柱), 让溶剂全部流过固相萃取膜, 重复以上步骤两次, 加 5 ml 甲醇到固相萃取膜上, 使甲醇“浸透”薄膜 3 min, 开真空泵减压抽滤, 当甲醇刚要滤完而薄膜还未暴露在空气中时立即加入 5 ml 用二氯甲烷预先清洗过的重蒸馏水, 关闭真空泵。

水样的萃取: 把预处理过的水样加到装有萃取膜的聚四氟乙烯过滤器中, 开真空泵, 让水样以最大的流速流过萃取膜, 流速大约为 $1\text{ L}/10\text{ min}$ 。

有机物的洗脱: 把接收瓶置于萃取膜的下面, 用 5 ml 乙酸乙酯清洗样品瓶, 洗液加到固相萃取膜内, 静置 3 min, 开真空泵让溶液流进接收瓶内, 加 5 ml 乙酸乙酯到萃取膜内, 静置 3 min 后, 开真空泵让溶液流进接收瓶内, 加 5 ml 二氯甲烷到萃取膜内, 静置 3 min 后, 开真空泵让溶液流进接收瓶内, 重复以上步骤 2 次。

洗脱液的浓缩: 用旋转蒸发器把洗脱液浓缩到 $1 \sim 2\text{ ml}$, 然后将浓缩液转移到定容管内, 用高纯 N_2 吹到 0.2 ml , 再加入六甲基苯内标, 以供 GC/MS 分析。

(5) 色谱-质谱联用仪操作条件 色谱条件: HP-5 石英毛细管色谱柱, $50\text{ m} \times 0.32\text{ mm}$ 内径膜厚 $0.17\text{ }\mu\text{m}$, 进样口温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, 检测器温度为 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。程序升温, 初始温度 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, 以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 再以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $285\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 30 min, 无分流方式进样。载气

为氮气，流速 2.0 ml/min，线速度 39.3 cm/s，柱头压 68.9 kPa。

质谱条件：电子倍增器的电压（EMV）为 1600 eV，扫描数范围 m/z 400～500，离子源温度 250 ℃，发射电子能量 50 eV，接口温度 250 ℃，离子源：EI 源。

5. 固相微萃取与气相色谱质谱联用快速监测水中的萘及硝基萘^[37]

萘是水环境中优先监测的有机污染物，硝基萘由于其潜在的致癌性而越来越引起人们的关注。

用涂有聚二甲基硅酮的纤维快速吸附水中的萘、1-硝基萘和二硝基萘，然后用气相色谱的气化室温度解析纤维上的待测物。方法简单，灵敏，不需要使用任何有机萃取溶剂。监测水中的萘、1-硝基萘和 2-硝基萘的方法检出限可分别达 0.25 $\mu\text{g/L}$ 、0.30 $\mu\text{g/L}$ 、0.20 $\mu\text{g/L}$ 。萘的线性范围为 1～1000 $\mu\text{g/L}$ ；1-硝基萘和 2-硝基萘线性范围都是 20～100 $\mu\text{g/L}$ ，1-硝基萘和 2-硝基萘在水样测定加标回收率分别为 96% 和 99%；重复 5 次的相对标准偏差为 6% 和 3%。

(1) 试剂和仪器 标准萘和 1-硝基萘、2-硝基萘购自 CHEMSEVICE 公司；SPME 装置及纤维购自 supleco 公司；固定液聚二甲基硅酮的膜厚为 100 μm ，分析仪器是 Varian 3400 气相色谱和 Finnigan 800 离子阱联用仪。采用深圳制造的国华仪器 78-1 型磁力加热搅拌器混匀样品。将 10 mg 标准品萘、1-硝基萘和 2-硝基萘溶解在 10 ml 分析纯的甲醇溶液中配成 1 g/L 的储备溶液，然后用甲醇逐级稀释至 500 mg/L，50 mg/L。将 1 ml 浓度为 50 mg/L 标准溶液置于 50 ml 容量瓶中，用二次蒸馏水定容，再用二次蒸馏水逐级稀释至 1 mg/L，100 $\mu\text{g/L}$ ，10 $\mu\text{g/L}$ ，1 $\mu\text{g/L}$ ，0.1 $\mu\text{g/L}$ 。

(2) 气相色谱和质谱条件 气相色谱采用 HP-5 毛细管柱，0.25 mm $\times$ 30 m，膜厚 0.25 μm ；气化室温度 300 ℃；初始柱温 60 ℃，保持 2 min，以 5 ℃/min 升温至 200 ℃。初始状态为不分流进样，10 min 后打开分流阀。质谱采用多离子扫描方式，选择 m/z 128 和 m/z 173 的离子。

(3) 分析步骤 在盛 38 ml 水样的瓶中加入磁转子搅拌，将纤维伸出不锈钢保护针管后插入水中。一定时间后将纤维缩回针管，迅速将针管插入气相色谱的气化室并推出纤维，利用气化室的高温热解析目标待测物。

(4) 实际样品分析 采用 SPME 分析某污染海水湖中的有机物质。可以用聚二甲基硅酮富集分析的主要有机污染物有 1-(3-甲基苯基)亚乙基酮、7-(1-甲基乙亚基)二环[4.1.0]庚烷、萘烯和 1H-咪唑-4-甲醇。萘的浓度仅有 1.4 $\mu\text{g/L}$ ；而硝基萘在水中的溶解度虽然可以达到 9.83 mg/L，在一般的环境水样中浓度很低、因而未检出。

6. 大气气溶胶中多环芳烃的定量分析^[38]

参照美国 EPA610 方法，超声波抽提气溶胶样品，抽提物经硅胶层析柱分离，用毛细管柱气相色谱与 GC-MSD 鉴定多环芳烃（PAHs），对 16 种多环芳烃混合标准样品绘制校正曲线，相关系数 0.9563～0.9995 之间。以外标法对 PAHs 进行定量分析。用该方法对广州地区采样分析表明，大气气溶胶中可检测到 70 多种 2-7 环 PAHs。PAHs 回收率为 80.7%～110.7%，检测限为 8.5 pg/m^3 。

(1) 试剂与装置

① 试剂：正己烷、二氯甲烷、丙酮、甲醇、三氯甲烷、均为分析纯并经二次蒸馏。

玻璃器皿与工具：所用玻璃器皿先用洗涤剂洗涤，用水冲洗干净，再用洗液（含 5% 重铬酸钾的浓硫酸溶液）洗之，然后依次用水，蒸馏水冲洗，在 120 ℃ 的烘箱中干燥。最后放

入马福炉中 450 ℃ 灼烧 4 h，使用前用二氯甲烷淋洗，所用不锈钢医用剪刀及无钩镊子，用三氯甲烷进行超声抽提 20 min，再依次用二氯甲烷、甲醇擦洗待用。

PAHs 标准溶液：SV 校正混合液 5[#]（Restek 公司生产，见表 6-8）表明已达到或超过 u.s EPA 制定的 QC/QA 标准。

表 6-8 PAHs 标准样品组成、方法精确度及有关数据

化合物	纯度 /%	浓度 /($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	GC 保留 时间 /min	QC 浓度 /($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) 1500 m^{-1}	回收率 /%	EPA 回收率 范围/%	标准 偏差 S_p	EPA S_p 允许范围	精确度 $P \pm 2S_p$ /%
蔡	99	2000	9.597 ± 0.015	100	96.90	D-124	12.86	40.3	70.70~123.10
芴	99	2000	13.013 ± 0.015	100	95.63	D-139	12.32	45.1	72.75~118.51
二氯芴	99	2000	13.440 ± 0.013	100	104.31	D-126	12.02	28.7	80.27~128.34
芴	98	2000	14.576 ± 0.014	100	110.00	12-135	10.00	4.0 ^①	90.00~130.00
菲	99	2000	16.617 ± 0.008	100	108.80	D-128	13.95	4.0 ^①	80.90~136.70
蒽	99	2000	16.726 ± 0.013	100	104.00	6-150	12.00	3.1 ^①	80.00~128.00
荧蒽	98	2000	19.257 ± 0.007	100	105.95	D-116	7.40	2.3 ^②	91.15~120.75
比	99	2000	19.693 ± 0.009	100	104.70	D-159	6.80	2.5 ^②	91.10~118.30
苯并[a]蒽	99	2000	22.419 ± 0.009	100	103.40	D-139	3.96	4.2 ^①	95.48~111.32
	99	2000	22.480 ± 0.009	100	103.99	D-110	3.49	2.7 ^②	97.01~100.97
苯并[b]荧蒽	99	2000	24.681 ± 0.007	100	101.37	14-123	4.26	3.0 ^②	92.85~109.89
苯并[k]荧蒽	99	2000	24.728 ± 0.017	100	80.70	D-142	13.00	43.0	54.70~106.70
苯并[a]比	99	2000	25.286 ± 0.016	100	94.18	D-116	4.99	3.0 ^①	84.20~104.16
吖啶[1,2,3-cd]比	99	2000	28.174 ± 0.003	100	104.31	D-122	5.44	40.7	93.33~115.09
二苯并[a,h]蒽	99	2000	28.300 ± 0.016	100	86.49	D-155	5.33	37.7	75.83~97.15
苯并[ghi]比	99	2000	28.887 ± 0.021	100	109.20	D-140	5.63	3.4 ^②	97.94~120.46

① 检测值 D>0；EPA 检测度为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

② 硅胶层析柱：100~120 目硅胶和脱脂棉分别加三氯甲烷进行索氏抽提 72 h 后，在室温下干燥，硅胶在 $(130 \pm 2)^\circ\text{C}$ 热活化 16 h，选内径为 10 mm 的碱式滴定管作为层析柱，下端填充少许抽提过的脱脂棉，称 10 g 活化硅胶装柱，用 40 ml 正己烷淋洗。

(2) GC，GC-MSD 操作条件 GC 条件为 HP5890 II 型气相色谱仪，氢火焰离子化检测器（FID），色谱柱为 HP ULTRA 1，25 m×0.32 mm 内径，膜厚 0.17 μm ，载气为高纯氮。检测器温度 300 ℃，进样口温度 300 ℃，程序升温条件为 50 ℃ 起始，以 10 ℃/min 升至 275 ℃，保持 11 min，然后以 20 ℃/min 升至 300 ℃，保持 15 min，采用分流进样，分流比 1:30。

GC-MSD 条件为 HP5890 II 型气相色谱仪，配以 HP5972 型质谱检测器（MSD），色谱柱为 HP-5，25 m×0.25mm 内径，膜厚 0.25 μm ，载气为氮气，10 psi，检测器尾吹 25 ml/min，分流孔 50 ml/min，检测器温度 290 ℃，进样口温度 290 ℃，70 ℃ 起始，保持 5 min，以 30 ℃/min 升至 160 ℃，再以 2 ℃/min 升至 290 ℃，保持 20 min。

空白试验为将采样用滤膜剪成条带状，按实验流程分析，评价实验过程中存在的人为有机质污染状况，将所用溶剂（100~400 ml）浓缩后做 GC 分析，检验溶剂质量。空白实验分析表明，人为污染主要分布在硅胶层析柱分离出的非烃馏分中，芳烃馏分中未检测到 PAHs，仅有少量的邻苯二甲酸酯类。实验过程中微量的玷污，不影响 PAHs 组分的分析。

7. 天然水中氯苯、多氯联苯、多环芳烃和邻苯二甲酸酯的分析^[39]

在中性 pH 值条件下，用二氯甲烷提取水样，提取液经硅胶柱层析后，分为 3 个级分：

第一级分含有氯苯和多氯联苯；多环芳烃存在第二级分；第三级分内为邻苯二甲酸酯，用毛细管柱 ECD/GC 和 FID/GC 测定所得到的三个级分。在选择离子监测方式的 GC/MSD 上做进一步的鉴定。

用该方法对安大略湖水和温哥华水样进行了测定。

(1) 试剂和装置

① 硅胶层析柱。将硅胶（60~200 目）在 35℃ 下加热活化 18 h，300 mm×10 mm（内径）的玻璃柱，下端填充经硅烷化处理的玻璃棉，加入 1 cm 的无水硫酸钠，称 5 g 活化硅胶与 50 ml 己烷混合，以浆状物的形式加入柱中，上端再加 1 cm 无水硫酸钠。

玻璃器皿。全部玻璃器皿先用洗涤剂洗涤，然后依次用冷水、热水和蒸馏水淋洗。经丙酮淋洗后，放于 100℃ 左右的烘箱中烘干，再于不锈钢烘箱中 215℃ 下加热 15 h，用前用正己烷淋洗。

② 试剂：正己烷、二氯甲烷、丙酮、甲苯和异辛烷（Burdick and Jackson Lab. INC），农药残留级；无水硫酸钠（Fisher Scientific company），用前于马福炉中 600℃ 下加热 15 h，冷却后装瓶保存于干燥器中；沸石，用 60:40 丙酮/正己烷经 soxhlet 提取 6 h。

标准样品。纯度高于 98%。品种见表 6-9、表 6-10、表 6-11。

(2) 气相色谱操作条件 氯苯和多氯联苯（级分 1）。

Hewlett-packard 5880A 气相色谱仪，配以⁶³Ni 电子捕检测器。色谱柱为 12 m×0.2 mm（内径）ov-1 熔融石英毛细管柱。Hewlett-packard 7671 型液体样品自动进样器。

汽化室温度 250℃；检测器温度 300℃；柱初温 40℃，保持 0.5 min，以 30℃/min 升至 70℃，保持 5 min，再以 8℃/min 升至 190℃，最后以 2℃/min 升至 220℃，保持 15 min。

载气（氮气）10 psi^①；隔膜冲洗 3 ml/min；分流孔 50 ml/min；检测器尾吹 25 ml/min。

无分流进样阀开启 30 s；邻苯二甲酸酯（级分 3）。

汽化室温度 250℃；检测器温度 300℃；柱初温 70℃，保持 0.5 min，以 25℃/min 程序升温至 190℃，再以 2℃/min 升至 230℃，保持 15 min。

其他条件同级分 1；多环芳烃（级分 2）。

5880A 型气相色谱仪，配以火焰离子化检测器。色谱柱为 30 m×0.25 mm（内径）DB-5 熔融石英毛细管柱（液膜厚 0.25 μm）。Hewlett-packard 7671 型液体样品自动进样器。

汽化室温度 275℃；检测器温度 275℃；柱初温 70℃，保持 0.5 min，以 30℃/min 升至 160℃，再以 2℃/min 升至 260℃，保持 20 min。

无分流进样阀开启 1.5 min，其他条件同级分 1。

(3) 样品预处理

① 水样提取。取 1 L 水样于 1.14 L whiskey 瓶中，采用旋涡搅拌法，用 50 ml 二氯甲烷萃取水样 3 次，每次搅拌 30 min，合并 3 次提取液，弃去水相。提取液经一装有 80 g 无水硫酸钠的柱形烧结玻璃漏斗制成的干燥柱干燥，收集于 500 ml 圆底烧瓶中，经干燥的提取液中放入少量沸石和 3 ml 异辛烷，用 snyder 浓缩柱浓缩至 5 ml，冷却后再加入 50 ml 己烷，加热浓缩至 3 ml。如此使样品提取液中的二氯甲烷被异辛烷置换。

② 硅胶柱层析。用 50 ml 己烷预洗硅胶柱后，将样品溶液转移至柱中，依次用 50 ml 己

^① 1 psi = 6894.76 Pa。

烷（级分1）、60 ml 40:60 二氯甲烷/己烷（级分2）和50 ml 10:90 丙酮/己烷（级分3）洗脱。收集此三个级分于三个圆底烧瓶中。各级分如表6-9、表6-10、表6-11所示。

表 6-9 级分 1 中的化合物

化 合 物	保留时间 /min	检测限 /(ng/L)	化 合 物	保留时间 /min	检测限 /(ng/L)
1,4-二氯苯(1,4-DCB)	5.84	5.0	1,2,3,4-四氯苯(1,2,3,4-TeCB)	15.01	1.0
1,3-二氯苯(1,3-DCB)	6.00	5.0	五氯苯(PeCB)	17.58	1.0
1,2-二氯苯(1,2-DCB)	6.71	5.0	六氯苯(HCB)	20.55	0.4
1,3,5-三氯苯(1,3,5-TCB)	9.74	1.0	多氯联苯(PCB)		
1,2,4-三氯苯(1,2,4-TCB)	10.77	1.0	Aroclor1242	22.81 ^①	3.0
1,2,3-三氯苯(1,2,3-TCB)	11.56	1.0	Aroclor1254	30.74 ^①	3.0
1,2,4,5-四氯苯(1,2,4,5-TeCB)	14.18	1.0	Aroclor1260	33.66 ^①	3.0

① 所选择的特征色谱峰的保留时间。

表 6-10 级分 2 中的多环芳烃

化 合 物	保留时间 /min	检测限 /(ng/L)	化 合 物	保留时间 /min	检测限 /(ng/L)
萘(Nap)	3.84	10.0	苯并[a]蒽(B[a]A)	27.98	20.0
苊(Ac-thyl)	5.50	10.0	(Ch)	28.34	20.0
二氢苊(Ac-the)	5.79	10.0	苯并[b]荧蒽(B[b]F)	38.72	20.0
苊(Fl)	6.71	10.0	苯并[k]荧蒽(B[k]F)	38.97	20.0
菲(Phen)	9.42	10.0	苯并[a]芘(B[a]P)	41.53	20.0
蒽(Anth)	9.58	10.0	苊并[1,2,3-cd]芘[1,1']	51.62	50.0
荧蒽(F)	15.66	10.0	二苯并[a,h]蒽 D[a,h]A	52.27	50.0
芘(Py)	17.10	10.0	苯并[ghi]B[ghi]P	53.48	50.0

表 6-11 级分 3 中的邻苯二甲酸酯

化 合 物	保留时间 /min	检测限 /(ng/L)	化 合 物	保留时间 /min	检测限 /(ng/L)
邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	5.22	200	邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)	20.64	200
邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	6.21	200	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)	28.01	200
邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	11.10	200	邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)	34.89	200

(4) 计算 通过与标准样品比较峰高或峰面积来测定每一化合物的浓度。下面公式用于计算化合物在水中的浓度：

$$c_{\text{sam}} = \frac{H_{\text{sam}}}{H_{\text{std}}} \times \frac{V_{\text{injstd}}}{V_{\text{injsam}}} \times c_{\text{std}} \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{sam}}}$$

式中 c_{sam} ——化合物在水中的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

H_{sam} ——样品溶液的峰高或面积；

H_{std} ——标准样品溶液的峰高或面积；

V_{injstd} ——标准样品溶液的进样体积， μl ；

V_{injsam} ——样品溶液的进样体积， μl ；

c_{std} ——标准样品溶液的浓度， $\text{pg}/\mu\text{l}$ ；

V_{sam} ——水样的体积， ml ；

V_{ext} ——样品提取液的最后体积， ml 。

应用 webb-Mc call 的定量方法来计算多氯样品的总量。

在同样操作条件下，通过比较化合物与标准样品的色谱峰保留时间来确认化合物；色谱峰的鉴定通过在选择离子监测（SIM）方式的 GC/MSD 来完成。

五、有机胺化合物

用两种新的衍生方法测定地下水和废水中的芳香胺化合物^[40]。

基于芳香环上的卤代化，提出两种芳香胺的衍生方法。溴化作用产生溴化苯胺。苯胺中邻位和对位的所有氢通过亲电子取代反应而被溴取代。相反，碘化作用产生相应的苯基碘。在苯胺中所有氨基被碘取代。用每一种衍生化方法在单一的气相色谱操作中，至少 30 种衍生物 30 min 内即可完成。在常规分析中，用电子捕获检测器检测。但在某些测定也用 GC-MS 和带原子发射检测器的气相色谱。用 GC-ECD 的检测限，对溴化衍生为 0.9~250 pg；碘化衍生为 0.5~50 pg，对 100 ml 的富集水样，GC-ECD 定量限，对溴化衍生为 1.2~40 μg/L；对碘化衍生为 0.5~7.8 μg/L。

两种方法应用于工业废水、垃圾填埋场和以前的弹药厂的地下水真实样品的测定。发现存在约 20 种浓度在 μg/L 范围内的芳胺。

方法适用于环境水中芳胺的测定。而且两种方法对所有分析物和分析目的，没有哪一个方法超过另一个方法。如果由于检测限或样品体积仅使用一种方法，一般选用碘化法。

(1) 采样 真实水样采自 4 个不同的地方：两个是以前弹药厂附近；一个是垃圾填埋场附近；另一个是工业废水处理厂。基体范围，从高污染的，深黄色和闻到气味的被渗滤水污染的井水。水样贮存在 4℃ 的棕色玻璃瓶中。四周内分析。在贮存期间，测定芳胺的含量，观察到的结果没有明显的差别。

(2) 化学药品及试剂 基准物质从不同的供应商得到最高的纯度。全部 56 种芳胺被研究，见表 6-12。戊烷、亚硝酸钠和冰醋酸从 Riedel de Haen 购得。氢碘酸（ACS 试剂，不稳定，55%）和氨基磺酸从 Aldrich 购得，亚硫酸钠、氢氧化钠、磷酸、碘化钾、碘和溴从 Merck 购得，为最高纯度。

表 6-12 芳胺衍生物在色谱图中的峰号

化 合 物	峰 号	化 合 物	峰 号
苯胺	13	3,4-二氨基甲苯	
1,2-苯二胺		2-氨基-3-硝基甲苯	24
1,3-苯二胺	14	2-氨基-4-硝基甲苯	9
1,4-苯二胺	15	2-氨基-5-硝基甲苯	25
2-硝基苯胺	16	2-氨基-6-硝基甲苯	7
3-硝基苯胺	17	4-氨基-2-硝基甲苯	5
4-硝基苯胺	18	2-氨基-4,6-二硝基甲苯	12
2,4-二硝基苯胺	52	4-氨基-2,6-二硝基甲苯	10
2,5-二硝基苯胺	53	2,4-二氨基-6-硝基甲苯	11
2,6-二硝基苯胺	50	2,6-二氨基-4-硝基甲苯	8
3,5-二硝基苯胺	51	邻茴香胺	21
2-甲苯胺	2	间茴香胺	22
3-甲苯胺	3	对茴香胺	23
4-甲苯胺	1	2,3-二甲基苯胺	26
2,3-二氨基甲苯		2,4-二甲基苯胺	27
2,4-二氨基甲苯	4	2,5-二甲基苯胺	28
2,6-二氨基甲苯	6	2,6-二甲基苯胺	29

续表

化 合 物	峰 号	化 合 物	峰 号
3,4-二甲基苯胺	30	2-乙基-6-甲基苯胺	39
3,5-二甲基苯胺	31	4-氯-N-甲基苯胺	40
N,N-二甲基苯胺	54	2-氯苯胺	41
二苯胺	55	3-氯苯胺	42
1-萘胺	33	4-氯苯胺	43
2-萘胺	34	3,4-二氯苯胺	44
联苯胺	35	4-氯-2-甲基苯胺	45
2-氨基联苯	36	3-氯-4-甲基苯胺	46
4-氨基联苯	52	3-氯-4-甲氧基苯胺	47
4-异丙基苯胺	37	3-氯-4-氟苯胺	48
2,6-二乙基苯胺	38	4-溴苯胺	49

注：不衍生用 GC-ECD 或 GC-MS 可检测。

(3) 富集 测定之前，样品用浓氢氧化钠溶液调节 pH 值约为 9 ($c = 10 \text{ mol/L}$)。如果需要；水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 硝酸纤维滤膜过滤。用聚苯乙烯-二乙烯基苯预富集。

用 200 mg 固定相预先充填 3 ml 聚丙烯柱体。它被固定在两个聚丙烯烧结物之间，用于所有的萃取，固定相用 1 ml 甲醇分两次通过，随后用 1 ml 乙腈分两次通过，用 1 ml 蒸馏水分两次洗涤。调节 pH 值为 9，样品用蠕动泵以 $(10 \pm 0.2) \text{ ml/min}$ 流速通过柱体。

用蒸馏水洗以后，柱体在真空中干燥 1 min，用 1 ml 甲醇/乙腈 1:1 (V/V) 分 3 次洗。为了随后的衍生化，洗脱液转移至 24 ml 硼硅玻璃瓶中，在 40°C 缓慢的氮气流下将体积减少，少于 0.5 ml (没有必要确切测定体积)。

(4) 用碘衍生化 加 5 ml 水至洗脱液中，溶液用 0.2 ml 氢碘酸酸化，溶液和 0.5 ml 亚硝酸钠水溶液 ($c = 10 \text{ g/L}$) 混合并摇动，反应 20 min 以后，加入 1 ml 氨基磺酸水溶液 ($c = 50 \text{ g/L}$) 以破坏剩余的亚硝酸盐，并用力振荡混合 45 min。溶液在水浴中 (100°C) 加热 5 min，随后在水中冷至室温，多余的碘用 0.25 ml 饱和亚硫酸钠水溶液破坏。溶液用 0.5 ml 氢氧化钠溶液 ($c = 10 \text{ mol/L}$) 碱化，用 2 ml 戊烷萃取 15 min，萃取期间玻璃瓶用机器振荡，萃取物放入自动进样瓶中，在 GC-ECD、GC-MS 或 GC-AED 进行分析。

(5) 用溴衍生化 洗脱液和 3 ml 冰醋酸混合，加入 0.25 ml 溴化的溶液 (由 50 ml 溴在 200 ml 冰醋酸中配成)，用力振荡混合物，15 min 后反应完全，剩余的溴用 0.5 ml 饱和的亚硫酸钠破坏。加 5 ml 水以后，溶液用 7 ml 氢氧化钠溶液 ($c = 10 \text{ mol/L}$) 碱化。碱性溶液在水浴中冷至室温，用 2 ml 戊烷萃取 15 min，萃取期间玻璃瓶用机器振荡，萃取液置于自动进样器的瓶中，在 GC-ECD、GC-MS 或 GC-AED 上进行分析。

(6) 色谱分析 色谱系统由气相色谱 HP5890 II 型和自动进样单元 HP7673 (德国)，带有 ECD 检测器和分流/不分流进样器组成。装置的控制和数据取得用 PC 程序 Gynkrosoft v 5.32 (德国) 完成。载气是氮气，它要用 MEGASORB 反应器进一步纯化。柱压为 100 kPa，配气流量约 20 ml/min ，以及分流比为 1:120，进样器的温度和检测器温度分别为 250°C 和 300°C 。进样体积为 $1 \mu\text{l}$ 或 $5 \mu\text{l}$ 。为了分析物的分离，使用 (5% 苯基) 甲基聚硅氧烷柱， $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ (内径) $0.25 \mu\text{m}$ df (DB-5 来自 J & W koln, 德国)。为了分离溴化衍生物，使用下列的温度程序：开始温度 170°C ，保持 18 min，以 10°C/min 升至 230°C ，保持 20 min。苯基碘的分离，开始的温度为 135°C ，20.5 min 后，以 12.5°C/min 升至 235°C ，保持 8.5 min。

GC-MS 研究是用 VG Trio 2 以 EI 模式 (70 eV) 进行, 正如上面所说的使用相同型号的毛细管柱, 载气为氦气, 柱压为 50 kPa, 进样器和传送线温度分别为 250 °C 和 230 °C。GC-MS 使用下列温度程序: 40 °C (1 min), 以 15 °C/min 升至 270 °C。用 1 μ l 柱头进样。

GC-AED 测定用 HPG2350A 原子发射检测器耦合到具有自动采样器单元 HP6890 的气相色谱仪上进行。进样器温度和内腔温度为 250 °C。以分流方式进样 1 μ l (分流比 1:10)。为了分析物的分离, 使用甲基聚硅氧烷柱, 25 m $\times$ 0.32 mm (内径) 0.17 μ m (HP1, 来自 Hewlett-packard), 用下列的温度程序: 40 °C (2 min), 以 8 °C/min 升至 250 °C。另外, 压力程序直线上升: 20 psi^① 保持 2 min, 以 10 psi^①/min 升至 100 psi^① (原文为 10 psi^① 编者注)。碘化衍生物在 183 nm 检测。溴化衍生物在 478 nm 检测。

六、有机酸化合物

气相中挥发性有机酸的分析^[41]

以 XAD-2 树脂为吸附剂, 苄基溴为酯化剂, 氧化银为催化剂, 用氢焰离子化检测器测定气相中挥发性有机酸的色谱方法。该法对分析 C₁~C₄ 有机酸的分离效果良好。其中甲酸的衍生化反应率达 98% 以上; XAD-2 树脂对甲酸的吸附率可高达 97%, 最低检测浓度为几个 $\times 10^{-9}$ 。

(1) 仪器 SP-09 型气相色谱仪 (大连第二仪器厂); 3390 型微处理机 (美国 H&P 公司); GS-3 型采样器 (上海宏伟仪器厂); 4021 型 GC-MS 联用仪 (美国 Finnigan 公司); PD-1B 型标准气体发生器 (日本)。

(2) 试剂 C₁~C₆ 有机酸 (分析纯); 苄基溴 (化学纯, 上海试剂厂), 经二次精馏后备用; 甲酸苄酯 (化学纯, 北京化工厂); 精馏后备用; Amberlite XAD-2 树脂 (美国), 经处理后备用; 氧化银 (自制)。

(3) 实验步骤

① XAD-2 树脂的处理。将 XAD-2 树脂分别用 1N NaOH 和蒸馏水淋洗, 然后在抽提器中用丙酮加热回流 8 h, 烘干后密封保存。

② Ag₂O 试剂的制备。将 AgNO₃ (分析纯) 溶液注入 KOH 溶液中进行等当量反应, 不断搅拌, 出现棕褐色沉淀, 用微火加热数分钟, 冷却后放置 2 h。再将沉淀转入抽滤器, 用蒸馏水洗涤数次, 至滤液呈中性, 沉淀经烘干后研磨成粉末状, 密封保存备用。

③ 有机酸标样的分析。准确配制浓度 500 μ g/ml 的有机酸丙酮溶液, 吸取 10 ml 于 50 ml 烧瓶中, 加入一定量的苄基溴和 Ag₂O。回流一定时间, 使其进行衍生化反应, 然后取 1 μ l 试样进行气相色谱分析。

色谱条件: SE-54 石英毛细管柱, 28 m $\times$ 0.25 mm (内径), 分流比 1:5; 载气 N₂, 流速 0.5 ml/min; 程序升温 100~160 °C (4 °C/min), 汽化室温度 200 °C, FID 检测器温度 220 °C。

④ 标准气样的吸附实验。将处理后的 XAD-2 树脂 (约 1 g) 装入内径 3 mm、长 40 cm 的蛇形玻璃管中, 在常温下于气袋中配制一定浓度的有机酸混合气, 然后用采样器 (选择一定流速, 控制一定采样时间) 使有机酸气通过吸收管, 吸附完毕, 立即将吸附剂输入玻璃柱中, 用 15 ml 丙酮淋洗, 经衍生化反应后直接测定。

(4) 大气样品中挥发性有机酸的测定。将采集的大气样品输入玻璃柱中, 用 15 ml 丙酮

① 1 psi = 6894.76 Pa。

淋洗，淋洗液按上述方法进行衍生化反应。再将反应液浓缩至 0.5 ml，取 0.5 μ l 进行气相色谱分析。

配制甲酸、乙酸、丙酸和丁酸的混合气（各种酸的浓度约 10 mg/m³），在与大气样品相同的情况下，将标气吸附于吸附管中，用 15 ml 丙酮淋洗，淋洗液衍生化后取 0.5 μ l 进行分析。然后按下式计算结果。

$$C_{\text{样}} = \frac{A_{\text{样}}}{A_{\text{标}}} \times C_{\text{标}} \times \frac{V_{\text{样}}}{V_{\text{标}}}$$

式中 $C_{\text{样}}$ ——大气样品中各种酸的浓度，mg/m³；

$C_{\text{标}}$ ——各种相应酸的标气浓度，mg/m³；

$A_{\text{样}}$ ——样品峰面积；

$A_{\text{标}}$ ——标样峰面积；

$V_{\text{样}}$ ——样品淋洗液浓缩后的体积，ml；

$V_{\text{标}}$ ——标样淋洗液体积，ml。

七、金属有机化合物

1. 气相色谱-表面发射火焰光度检测法测定环境水样中的二辛基锡^[42]

环境水样中的二辛基锡氯化物先用硼氢化钠生成氢化物，用二氯甲烷萃取后，用气相色谱-表面发射火焰光度检测器分析测定。方法最低检测限为 20 pg/(Sn)；回收率为 87%~106%。

(1) 仪器和试剂 GC-6AM 型气相色谱仪（日本岛津制作所）配有自制的表面发射火焰检测器（硫滤光片）。

二辛基锡（99.99%）（美国 M & T Chemical Inc.）；配制标准溶液时，称取 50 mg 二辛基锡氧化物，用 5 ml 浓盐酸约 80℃ 水浴中加热，待白色固体刚变成无色油状，停止加热，加入甲醇并转入 250 ml 的容量瓶中稀释至刻度，配成 0.2 g/L 溶液；三丁基锡（98.6%）、四丁基锡（99.4%）（美国 M & T Chemical Inc.）各溶于甲醇中配成 1 g/L 溶液，有机锡工作液使用前以水稀释。缓冲溶液（1 mol/L 醋酸和 1 mol/L 醋酸钠）；硼氢化钠（美国进口分装，纯度为 99.7%）配成 4% 水溶液，现用现配。

(2) 色谱条件 色谱柱为 2 m×3 mm 硬质玻璃柱，装填 1.5% OV-101/Chromosorb G（粒径 0.180~0.154 mm）；进样器温度：220℃；柱温：235℃；检测器温度：160℃。载气流速（高纯氮气）：65 ml/min；辅助尾吹气流速：30 ml/min；氢气流速：430 ml/min；空气流速：100 ml/min；清扫气：55 ml/min。

(3) 实验方法 取 20 ml 水样置于 50 ml 的分液漏斗中，加 2 ml 的 pH 值约 6 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液和 1 ml 二氯甲烷，再加入 1 ml（4%）硼氢化钠溶液，加塞机械振荡 10 min，待分层后，取有机相 1 μ l 进入色谱仪进行分析。

(4) 样品测定 工作曲线和检测限配制系列二辛基锡标准溶液按选定条件实验，以峰高（cm）对二辛基锡的含量求得回归方程 $y = -0.0995 + 0.0266x$ ，其工作曲线线性关系好，相关系数为 0.9979。以 3 倍信噪比（S/N = -3）计算，方法的检测限为 20 pg（Sn）。

水样测定。用该方法测定了湖水、河水、海水以及化工厂排放的废水。在湖水、河水、海水样品中发现二辛基锡化合物，而两个废水都含有较高浓度的二辛基锡化合物。

2. 水中丁基锡化合物的气相色谱分析^[43]

三丁基锡对水生生物的毒性很大，海水中含有微量三丁基锡 ($\times 10^{-9}$ 级) 即能影响很多水生生物生长，严重破坏海洋生态环境。为测定水中三丁基锡化合物，用二氯甲烷萃取和硼氢化钠还原同时进行，后用 OV-101 色谱柱分离，火焰光度检测器测定。方法最低检测浓度，三丁基锡为 0.1×10^{-9} ，二丁基锡为 0.4×10^{-9} 。应用该方法对青岛、上海、大连港口海水中的三丁基锡化合物进行测定。

(1) 仪器 PERKIN-ELMER F-17 气相色谱仪，配有火焰光度检测器（硫滤光片）和岛津 CR-113 积分记录仪，JMS-D300S 质谱仪。

(2) 试剂 氧化三丁基锡 $(\text{Bu}_2\text{Sn})_2\text{O}$ ，北京化工三厂提供，纯度 $> 95\%$ ；氧化二丁基锡 Bu_2SnO ，瑞士 CIBA-GEIGY 公司制造，纯度 $> 96\%$ ；四丁基锡 Bu_4Sn ，瑞士 CIBA-GEIGY 公司制造，纯度 $> 98\%$ 。

丁基锡标准溶液的配制：准确称取丁基锡化合物约 20 mg（精确到 0.1 mg），用稍热的重蒸甲醇溶解，定容 10 ml，于冰箱（约 5°C ）中保存。

硼氢化钠 (NaBH_4) 溶液的配制：SIGMA 化学公司产品，纯度 99.5%。用蒸馏水配成 4% (W/V) 溶液，现配现用。

甲醇、二氯甲烷：分析纯，使用前重蒸。

(3) 测定条件

① 玻璃色谱柱：2 m $\times$ 2 mm（内径）装填涂有 1.5% OV-101 的 Chromosorb G AW (80~100) 目，使用前 200°C 前老化 24 h。

② GC-FPD 条件。使用富氢焰，气体流量分别为： H_2 150 ml/min， O_2 12 ml/min，载气 N_2 75 ml/min。检测器温度 250°C ，进样器温度 225°C ，柱温为程序升温： 90°C 保持 2 min，以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 170°C ，保持 8 min。

③ GC-MS 条件。使用色谱-质谱联用技术进一步证实有机锡化合物，气相色谱仪使用 OV-101 毛细管柱，质谱电子轰击能量为 70 eV，离子化电流 300 μA ，扫描范围为 29~500 amu，扫描时间 3 s，离子源温度 250°C 。色谱柱程序升温， 50°C 保持 2 min，以 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 240°C 。

(4) 操作步骤 所有玻璃仪器在使用前全部用洗涤剂清洗，水冲净后，用 10% 硝酸溶液浸泡 8 h 以上，再用蒸馏水洗净。

将 200 ml 水样置于 250 ml 分液漏斗中，加入内标溶液，摇匀，加入 6 ml CH_2Cl_2 和 3 ml 4% 硼氢化钠水溶液，振荡 1 min，并不断放气，然后在振荡器上振荡 10 min。静置分层，移去下层有机相，水相用 3 ml CH_2Cl_2 重复萃取 1 次。合并有机相于 K-D 瓶中，在真空冷凝旋转蒸发器上蒸发至 1 ml。水浴温度控制 35°C 。

取上述提取浓缩液 2~5 μl ，注入 GC 仪进行分析测定。若提取液不立即进行色谱分析，须贮存在 -20°C 冰箱中，在一周之内测定。对于大体积水样的分析，应适当增加 CH_2Cl_2 及 NaBH_4 水溶液的量。

(5) 定性及定量 以标准样品的保留时间定性。三丁基锡进行了 GC-MS 证实。

采用内标法定量，内标物为四丁基锡，依照如下公式计算：

$$W_i = f_w \frac{A_i W_s}{A_s}$$

式中 W_i ——被测物质量；

W_s ——内标物质量；

A_i ——被测物色谱峰面积;

A_s ——内标物峰面积;

f_w ——相对重量校正因子。

根据样品重量计算化合物浓度。

(6) 环境样品的采集及分析 曾在青岛、上海吴淞口、大连港采样分析。在青岛采集的水样为表层水、水面下 0.5 m 处的水及水表面的油膜和颗粒物。油膜的采集是用硝酸浸泡过的 Teflon 薄膜, 用蒸馏水洗净晾干, 去吸附水面表层油膜, 收集后分析。吴淞口水样分别为岸边和距岸 10 m 左右的表面水。测定结果表明, 我国海水已经存在三丁基锡污染问题。

3. 顶空固相微萃取-气相色谱表面发射火焰光度检测法测定底泥中的丁基锡化合物^[44]

固相微萃取可用于多种样品基体中挥发、半挥发性有机化合物的分离与富集。用固相微萃取技术萃取和富集底泥中丁基锡化合物, 首先将底泥样品置于三角瓶中, 加入 50 ml pH=3.3 并含有 10% NaCl 的缓冲溶液, 混匀后插入固相微萃取器, 将萃取纤维暴露在样品顶空中, 再以注射器向反应瓶中注入 1 ml 3% KBH_4 溶液, 进行衍生反应和萃取, 萃取过程中用磁力搅拌, 保持温度 20~30 °C 范围内, 萃取 20 min, 然后在不锈钢针保护下取出微萃取器, 直接插入气相色谱进行解吸、测定。

用内标法作标准曲线, 得到如下回归方程:

一丁基锡: $y = 0.0186x - 0.02626$ $r = 0.9990$

二丁基锡: $y = 0.1482x - 0.03102$ $r = 0.9915$

三丁基锡: $y = 0.4554x - 0.02992$ $r = 0.9977$

方法对一、二、三丁基锡的检测限(信噪比 3:1)分别为 16.9 ng/g、1.58 ng/g 和 0.17 ng/g。对一丁基锡、二丁基锡和三丁基锡的相对标准偏差($n=6$)分别为 7%、5%和 10%。

(1) 仪器设备 GC-9A 气相色谱仪(日本岛津公司), 配有自制的表面发射火焰光度检测器(硫滤光片), 色谱柱为 25 m × 0.32 mm 内径 HP-1 熔融石英毛细管柱, 固定相为 0.17 μm 厚的聚二甲基硅氧烷。

色谱条件: 进样口温度 220 °C, 进样采用不分流方式, 检测器温度 140 °C, 以高纯氮气为载气, 柱前压 0.26 MPa, 氢气流速 260 ml/min, 空气流速 90 ml/min, 程序升温为: 初始温度 55 °C, 保持 1 min, 以 10 °C/min 的速率升至 150 °C, 并保持 3 min。

(2) 试剂 一丁基三氯化锡(97%), 二丁基二氯化锡(97%); 三丁基一氯化锡(90%)(Acros Organic, 美国), 分别称取一定量上述化合物溶于甲醇中配成 1 g/L 溶液。工作溶液需在使用前用蒸馏水稀释之。

一甲基三丙基锡(MPr_3Sn)作为内标物, 由实验室自行制备, 用甲醇稀释至 1 mg/L 备用。

硼氢化钾, 纯度 95% (国土资源部廊坊物化探研究所), 配成 3% 水溶液, 现配现用; 醋酸、醋酸钠、氯化钠均为分析纯以上。

(3) 样品处理 空白土样: 自然晾干后研碎, 过孔径为 0.35 mm 筛, 收集备用, 不同地点采集的潮水底泥样品, 在 4 °C 黑暗条件下保存。

(4) 实验方法 绘制标准曲线: 称取 0.20 g 空白土样, 置于 150 ml 三角瓶中, 加入各丁基锡标准化合物, 吸附 30 min, 达平衡后加入 50 ml 0.1 mol/c HAc-NaAc 缓冲溶液(pH=3.3 含 10% NaCl), 以及内标物一甲基三丙基锡, 混匀后加盖橡胶塞, 插入固相微萃取器, 将萃取纤维暴露在样品顶空中, 再以注射器向反应瓶内注入 1 ml 3% KBH_4 溶液, 进行衍生

反应和萃取，反应过程中以磁力搅拌器搅拌。在 20~30℃ 温度下进行，20 min 后在不锈钢针保护下取出微萃取器，然后直接插入气相色谱进样口进行解吸、测定。

(5) 样品测定 对采自圆明园富海的底泥样品进行了测定。称取一定量的底泥样品，置于 150 ml 三角瓶中，加入 50 ml 缓冲溶液及内标，按上述方法反应测定。结果发现样品中一丁基锡含量很高，平均为 19.7 ng/g，而三丁基锡的含量平均只有 0.46 ng/g。这和公园中游船的三丁基锡防污涂料及一丁基锡是三丁基锡的降解产物的情况相符。

4. 气相色谱法测定水中的烷基汞^[45]

以巯基棉 (SCF) 为吸附剂，用柱上富集技术，浓缩富集水中的烷基汞 (氯代甲基汞，氯代乙基汞)。用少量的 2 mol/L HCl 洗脱，用甲苯作萃取剂从洗脱液中萃取烷基汞。对于简单水体，该有机相可直接用于气相色谱测定；对于复杂水体，采用反萃取的方法测定，即可进一步浓缩，又可减少背景峰。用玻璃填充柱-电子捕获检测器气相色谱法测定。最低检测限为 8.6×10^{-12} g，可检测到废水中 0.34 ng/L 的单一烷基汞 (2.5 L 水样)。

(1) 试剂 乙基汞标准溶液：称取氯代乙基汞纯品 0.133 g 于少量无水乙醇中，然后用 1 mol/L 的 HCl 配制成含汞 0.02~1 μg/ml。甲基汞标准溶液：含汞 1 μg/ml 的氯代甲基汞溶液 (上海测试中心配制)。提纯苯：苯经浓硫酸洗涤 3 次，蒸馏。淋洗液：pH=3 的盐酸溶液经提纯苯萃取 3 次。

2 mol/L HCl 洗脱液，25% 的 CuSO₄ 水溶液，0.5 mol/L 的 CuCl₂ 水溶液，Na₂S₂O₃ 水溶液，分析纯苯、甲苯、硫代乙醇酸，乙酸，浓硫酸 (GR)，脱脂棉等。担体：880 白色载体 (上海昆虫研究所，80~100 目)。固定液：聚二乙二醇丁二酸酯 (PEGS) (上海试剂厂)。

(2) 仪器及条件 800 型离心沉淀器 (上海手术器械厂)，103 型气相色谱仪，⁶³Ni 电子捕获检测器 (上海分析仪器厂)。

色谱条件：色谱柱为玻璃柱 (1.28 m×0.24 cm) 内装填 10% 聚二乙二醇丁二酸酯/酸洗硅烷化 800 白色载体。柱温为 180℃；气化室温度为 200℃；检测器温度为 220℃；载气为高纯氮气；流速为 20 ml/min；1.6 kg/cm²。

(3) 巯基棉的制作 按有关文献进行。

(4) 富集和洗脱 在 pH=3, 4, 5, 6 时对相同含量的氯代有机汞 (0.04 μg) 富集、洗脱测定，选择萃取酸度。

取样品 2.5 L 于高位槽内，用 2 mol/L 的 HCl 调节 pH=3，加 25% CuSO₄ 0.25 ml，均速通过含 0.1 g 巯基棉的吸附柱，富集完成后用 pH=3 的淋洗液洗槽壁和富集柱，取下富集柱，挤干水后用 2 mol/L 的 HCl 溶液洗脱 (2~3 ml，分 2 次)。洗脱液收集于离心管中。

各取 500 ml 去离子水于高位槽中，均加入 0.06 μg 的氯代乙基汞，按前述方法富集洗脱后进行测定，结果与 1 ml 乙基汞标样 (0.06 μg) 进行比较，测定 SCF 的富效率。

(5) 烷基汞的萃取 洗脱液用 1 ml 苯萃取，离心后得到苯层。洁净水体的苯层经无水硫酸钠脱水直接用于气相色谱测定。对于有机物污染严重的水体，将上述苯层吸出，加入 0.25 ml 的 Na₂S₂O₃ 溶液，摇匀后离心弃去苯层，往水相中加入 0.25 ml 0.5 mol/L 的 CuCl₂ 溶液和 0.5 ml 2 mol/L HCl，再用 0.5 ml 苯萃取，离心吸出苯层经无水硫酸钠脱水后供测定用。

(6) 样品测定 用该方法对某校河水和某河水中的烷基汞进行了测定，结果是甲基汞的含量分别为 0.6 ng/L 和 0.4 ng/L。对某化工厂水样不经富集测定。测得甲基汞含量为 2.3 μg/L。

八、酞酸酯类化合物

水和废水中酞酸酯类化合物气相色谱分析^[46]

酞酸酯（磷苯二甲酯）类化合物是塑料、油漆、杀虫剂等工业生产排放废水的污染物被列为水体优先监测污染物。

为测定水和废水中酞酸酯类化合物，提出采用定容萃取气相色谱分析法。为了使方法能适应不同条件实验室的应用，经试验确定用两支填充柱和一支毛细管柱。对 ECD 和 FID 两种检测器也进行了试验。同时试验后认为在 GC-ECD 法中选用苯（或甲苯）为萃取溶剂；GC-FID 法中选用 CS₂ 为萃取溶剂。方法检测限为 10~60 mg/L；相对标准偏差小于 5.6%，线性范围：GC-ECD 为 10~1000 μg/L，GC-FID 为 10 μg/L~10 mg/L。用该方法对武汉市某塑料厂增塑剂车间排放废水进行了分析。

(1) 仪器 岛津 GC-15A 或 GC-9A 气相色谱仪，带 FID 和 ECD 检测器，配 C-R4A 或 C-R2A 数据处理机；KD 浓缩器；分液漏斗。

(2) 试剂

① 试验用水：新鲜二次蒸馏水，空白试验无干扰峰，否则用萃取剂处理；色谱担体、固定液均为色谱纯；苯、甲苯、石油醚、CS₂、二氯甲烷、三氯甲烷、正己烷、异辛烷和酞酸酯类化合物为分析纯；酞酸酯类标准样品（美国 EPA 辛辛纳提环境监测中心实验室提供）。

② 标准贮备溶液：用异辛烷分别准确配制成 1 mg/ml 单个的酞酸酯标准贮备液，在 4℃ 避光保存，采用美国 EPA 标准样品作为标定工作样的质控样品。

(3) 色谱分析条件 选用下列几种方法分离测定酞酸酯类化合物。

① 方法 1：GC-ECD。柱 (1)：2 m×3 mm 玻璃填充柱，3% FFAP/chromosorb WHP (80~100 目)；柱温 200℃，检测器和进样器温度 240℃；载气：高纯氮，50 ml/min；溶剂：苯。

柱 (2)：2 m×3 mm 玻璃填充柱，1.5% OV-17 + 2% OV-210/chromosorb WHP (80~100 目)；柱温 180℃，检测器和进样器温度 240℃；载气：高纯氮，50 ml/min；溶剂：苯。

② 方法 2：GC-FID 法。柱 (1)：2 m×3 mm 玻璃填充柱，3% FFAP/chromosorb WHP (80~100 目)；柱温 200℃（或 220℃），载气：N₂，50 ml/min；H₂，45 ml/min，空气 400 ml/min；检测器和进样器温度 240℃；溶剂：CS₂。

柱 (2)：2 m×3 mm 玻璃填充柱，1.5% OV-17 + OV-210/chromosorb WHP (80~100 目)；柱温 200℃（或 220℃），载气：N₂，50 ml/min、H₂，50 ml/min、空气，500 ml/min；溶剂：CS₂。

③ 方法 3：GC-ECD 毛细管柱法。柱 10 m FFAP 弹性石英毛细管柱；柱温 160℃；检测器和进样器温度 200℃；载气：高纯氮，分流比 1:50，尾吹 50 ml/min；溶剂：苯。

(4) 样品分析

① 标准曲线绘制。分别取上述各种酞酸酯类标准贮备液，用苯（GC-ECD）或 CS₂（GC-FID 法）配制成酞酸酯类各含 0 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L 的单标系列溶液和混合标准液分别进行色谱分析，测其峰高，制作标准曲线。两种方法各组分的 *r* 值均 > 0.998。线性关系良好。

② 样品的前处理。GC-ECD 法：准确量取 50 ml 水样于 100 ml 容量瓶中，准确加入

2 ml 苯, 5 g 无水 Na_2SO_4 充分混合, 萃取 3 min, 放置 5 min。加入试剂水至离瓶口约 1~2 cm, 放置 2~3 min, 苯、水分层, 若苯层出现乳化现象, 则从瓶口加入少许无水 Na_2SO_4 破乳。用小滴管移出部分苯液至 10 ml 磨口离心管中, 加入少许无水 Na_2SO_4 , 用以除去残留水分, 准确量取 2~5 ml 进样色谱分析。

③ GC-FID 法: 准确量取 50 ml 待测水样于 100 ml 锥型分液漏斗中, 准确加入 2.0 ml CS_2 、5 g 无水 Na_2SO_4 , 充分混合萃取 3 min, (注意放气), 如出现乳化现象则加入少许无水 Na_2SO_4 , 放置分层后, CS_2 层通过无水 Na_2SO_4 净水管除水, 供 GC-FID 分析。

④ 定性定量分析。用保留时间和加标峰高增加方法定性; 也可用双柱互验证方法进行定性, 以当天测定的标样实际保留时间为基础确定; 采用峰高外标法定量。实际测量时用二点外标输入数据处理机, 自动计算样品浓度。

第三节 环境有机污染物的高效液相色谱分析

高效液相色谱分析是测定高沸点、大分子量和极性有机污染物的有效方法。随着仪器的逐步普及, 今后在中国环境监测将发挥重要的作用。

一、苯胺类化合物

1. 高效液相色谱法测定废水中苯胺类化合物^[47]

应用反相高效液相色谱法, 采用 Hypersil BDS 色谱柱, 以甲醇-水作流动相, 梯度洗脱, UV254 nm 检测, 外标法定量, 同时测定苯胺、对硝基苯胺、间硝基苯胺、联苯胺、邻硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺及 N,N -二甲基苯胺的含量。回收率为 51.57%~107.92%, 变异系数为 1.88%~5.98%。相关系数为 0.9970~0.9990, 最小检测量在 1.20~3.00 ng 之间。

(1) 仪器 美国 spectra-physics 公司的 sp-8800 高效液相色谱仪, spectra 100UV-VIS 检测器, ELLTE-TEST 公司的脱气装置, GL605 进样阀, WDL-95 色谱工作站, 样品过滤器, 0.5 μm FH 滤膜, K-D 浓缩器。

(2) 试剂 甲醇 (AR) 由沈阳试剂三厂生产; 二氯甲烷 (AR) 由郑州市化学试剂三厂生产; 氯化钠 (AR) 由沈阳试剂厂生产; 苯胺、间硝基苯胺、对硝基苯胺、联苯胺标样由中国环境监测总站标准室提供; 邻硝基苯胺和 2,4-二硝基苯胺均是化学纯试剂, 由防化学院试验化工厂生产; N,N -二甲基苯胺为化学纯试剂, 由北京化工厂生产。

(3) 色谱条件 Hypersil BDS 4.0 mm 内径 $\times$ 200 mm 不锈钢柱; 以 pH 值大于 4.68, 20% 甲醇的甲醇-水为流动相; 梯度洗脱; 流速 1 ml/min; 检测波长 254 nm, 进样量 10 μl 。

(4) 样品预处理 用稀 NaOH 溶液将水样的 pH 值调 11~12, 取其中的 200 ml 放入含有 6 g NaCl (破乳剂) 的 500 ml 分液漏斗中, 振摇 (注意振摇时不能过于激烈, 以免溶液乳化, 降低萃取效率), 将 NaCl 完全溶解。用 8 ml 二氯甲烷萃取 2 min, 放气, 静置 0.5 h。将萃取后的有机相接收在浓缩瓶中, 按照同样的步骤, 将萃取后的水样用同体积的萃取剂连续萃取两次, 将有机相接收在同一浓缩瓶中, 用 K-D 浓缩器将萃取液浓缩至约 0.8 ml, 然后用样品过滤器将浓缩液过滤到 1 ml 的定量管中, 用甲醇定容至 1 ml, 用高效液相色谱法测定。

(5) 废水测定 对大连某染料厂的废水采样并按上面预处理方法处理水样, 然后按照选定的色谱条件进行分析测定。结果是废水中仅含有 N,N -二甲基苯胺, 其含量为 218.9 $\mu\text{g/L}$ 。

二、多环芳烃

1. 高效液相色谱法分析水中痕量多环芳烃^[48]

水中痕量多环芳烃 (PAHs) 用高效液相色谱法测定, 是以等体积的二氯甲烷作溶剂, 超声提取水中痕量 PAHs; 甲醇、水作流动相, 梯度淋洗, 用程序可变波长荧光检测器测定。PAHs 浓度在 $0.007 \sim 0.6 \mu\text{g/ml}$ 范围中时, 线性相关系数均在 0.9999 以上; 峰高、峰面积的相对标准偏差 ($n=10$) 分别为 $1.01\% \sim 1.85\%$, $2.00\% \sim 3.94\%$; 检测限 ($S/N=2$) 为 $3.1 \sim 23.0 \text{ pg}$; 实际水样的加标回收率为 $90.1\% \sim 98.6\%$ 。

(1) 试剂与仪器 PAHs 标准储备液: 菲 (PHEN) $501.7 \mu\text{g/ml}$, 蒽 (AN) $1729.0 \mu\text{g/ml}$, 荧蒽 (FLUR) $1180.0 \mu\text{g/ml}$, 芘 (PY) $148.2 \mu\text{g/ml}$, 苯并 [*a*] 蒽 (BaA) $228.7 \mu\text{g/ml}$, (CHRY) $281.6 \mu\text{g/ml}$, 苯并 [*a*] 芘 (BaP) $510.1 \mu\text{g/ml}$ 。甲醇, 乙腈为分析纯, 重蒸后经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 二氯甲烷、二甲基亚砜为分析纯, 实验用水为去离子重蒸水, 经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后使用。

日立 L-7000 系列高效液相色谱仪, CQ-250 型超声振荡器。

(2) 超声提取 二氯甲烷比重大, 超声时在水样中分散效果较好, 经实验, 超声 30 min 时提取水样中痕量 PAHs 的效果最好。故用与水样同体积的二氯甲烷提取 30 min。

(3) 色谱条件 色谱柱: wakosil5c-18AR 色谱柱, 内径 4.6 mm , 长 250 mm , 柱温 40°C , 流动相为甲醇-水, 流速 1.0 ml/min , 进样量 $100 \mu\text{l}$; 检测器: 程序可变波长荧光检测器。

(4) 实际水样中 PAHs 的采样分析 采集某工厂生化池废水、明渠废水及某地污染井水和安溪江江水, 分别取 50.00 ml 水样, 加入 50.00 ml 二氯甲烷, 超声提取 30 min, 然后离心分离, 取有机相 10.00 ml , 加入 $50 \mu\text{l}$ 二甲基亚砜 (DMSO), 高纯氮气吹干浓缩, 加乙腈稀释至 1.0 ml , 经 $0.22 \mu\text{m}$ 过滤器后进行色谱分析。实验表明, 受污染的井水和河水中 PAHs 的含量很高。

2. 高效液相色谱荧光检测分析水中多环芳烃化合物^[49]

水样先用环己烷萃取, 浓缩后进入色谱分离柱, 用 90% 乙腈梯度淋洗, 荧光检测。可同时测定 7 种多环芳烃: 荧蒽、苯并 [*a*] 蒽、苯并 [*b*] 蒽、苯并 [*k*] 蒽、苯并 [*a*] 芘、二苯并 [*a, h*] 蒽、苯并 [*ghi*]。相对标准偏差除二苯并 [*a, h*] 蒽为 5.9% 外, 其余均小于 5%。7 种 PAHs 的检测限 (ng/L) 分别为: 荧蒽 17.6, 苯并 [*a*] 蒽 8.22, 苯并 [*b*] 蒽 8.30, 苯并 [*k*] 蒽 1.44, 苯并 [*a*] 芘 3.12, 二苯并 [*a, h*] 蒽 7.91, 苯并 [*ghi*] 15.24。自来水加标回收率为 $68.2\% \sim 86.0\%$; 地表水加标回收率为 $69.3\% \sim 73.4\%$ 。

(1) 仪器 Waters 公司高效液相色谱仪及梯度控制仪; 岛津公司 RF-10 型荧光检测器; 色谱分离柱为 waters 公司生产的 PAH 径向柱 (10 cm); K-D 浓缩器; 旋转蒸发器。

(2) 试剂 试剂的纯化及配制: 环己烷 (分析纯) 的纯化; 500 ml 分析纯环己烷中加入 30 ml 浓硫酸, 振摇 10 min, 静置分层, 环己烷层用 30 ml 蒸馏水洗两次, 每次振摇 5 min, 环己烷用旋转蒸发器重蒸后待用。

无水硫酸钠在 400°C 加热 2 h。

90% 乙腈淋洗液: 乙腈和蒸馏水 9:1 混合, 混合液用超声波清洗器脱气。

(3) 实验条件 荧光检测器激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 286 \text{ nm}$, 发射波长 $\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}$; 淋洗液流速 0.6 ml/min 。等梯度淋洗。多环芳烃工作液进样量 3.0 ml 。

(4) 实验步骤 用 500 ml 量筒量取摇匀的水样 400 ml 于分液漏斗中, 加入 40 ml 净化后的环己烷, 安装分液漏斗于振荡器架上振荡 10 min, 取下分液漏斗, 静置 15 ~ 30 min,

分出下层水,用40 ml 环己烷进行第二次萃取。两次环己烷萃取液并入同一碘量瓶中,加入干燥好的无水硫酸钠脱水干燥30 min,用K-D浓缩器将环己烷萃取液浓缩至0.5 ml左右,然后进样分析。

3. 水中痕量多环芳烃(PAHs)类环境污染物检测^[50]

水中16种多环芳烃-萘(NaP)、蒽(ACY)、苊(ACE)、芴(FLE)、菲(PHE)、蒽(ANT)、荧蒽(FLU)、芘(PYR)、苯并[a]蒽(BaA)、(CHY)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BKF)、苯并[a]芘(BaP)、二苯并[a,h]蒽(DBA)、苯并[ghi] (Bper)和茚并[1,2,3-cd]芘(IP)。先用固相萃取技术对水样进行前处理,然后用甲醇和水进行梯度洗脱,用紫外检测器在254 nm进行检测。在1000 ml自来水样中,加标范围为4.0 ng/L~10.0 μg/L,16种PAHs的回收率为79%~104%,相对标准偏差为5.2%~19.5%。相关系数在0.993~0.999之间。该方法可适用于饮用水,饮用水源及颗粒物含量较少的污水中多环芳烃的检测。

(1) 主要仪器与试剂。Waters液相色谱系统,包括510泵、680梯度控制器、486紫外检测器;液相色谱柱采用supelcosil PAH专用柱(5 μm,150 mm×4.6 mm)。

所用试剂均为优级纯(GR)或分析纯(AR,二次蒸馏)。PAHs标样由美国supelco公司提供,其中包括萘、蒽、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[ghi]和茚并[1,2,3-cd]芘。

(2) 固相萃取操作程序 实验采用supelco公司生产的ENVI-18 SPE富集短柱,将盛有水样的棕色采样瓶和SPE柱连接好,以4~5 ml/min的流速使水样完全通过SPE短柱,通氮气去掉柱上水分后,用二氯甲烷充分洗脱吸附在柱上的PAHs,最后浓缩定容后,取5 μl洗脱液进样分析。

4. SPME/HPLC对水中多环芳烃的定量分析^[51]

用固相微萃取对水样中5种多环芳烃-荧蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、苯并[ghi]进行吸附预处理,然后用甲醇解吸,HPLC测定,其相关系数为0.947~0.998;相对标准偏差(n=6)为2.1%~4.3%;水样加标回收率在76%~111%之间。

(1) 仪器与试剂 HP1050高效液相色谱仪,HP1046A可编程荧光检测器,SPME装置、搅拌装置(均购自supelco),M1LL1-Qplus超纯水装置,100 μmPDMS萃取纤维。

多环芳烃标准购自SUPELCO,配制成混合标准后,其成分与浓度为荧蒽(FLU,600 μg/L)、苯并[b]荧蒽(BbF,600 μg/L)、苯并[k]荧蒽(BKF,50 μg/L)、苯并[a]芘(BaP,1000 μg/L)苯并[ghi](Bcghi)Pe,600 μg/L。

实验所用甲醇为色谱纯,经0.45 μm滤膜过滤,水用M1LL1-Qplus超纯水装置制备。

(2) 色谱条件 由混合标准配制成不同浓度的水样,取4 ml置于4 ml样品瓶中,将活化后的萃取纤维插入水样,在快速搅拌下吸附60 min,在SPME/HPLC接口处注入甲醇作为解吸溶剂,以静态解吸方式(static desorption)进行解吸15 min,然后,进行色谱分析。色谱柱:Vydac PAH柱,长250 mm,内径4.6 mm,柱温40℃;流动相:甲醇-水,3 min内70%甲醇,31 min甲醇100%,35 min甲醇100%,45 min甲醇70%,流量:0.8 μl/min。

(3) 荧光检测条件 见表6-13。

表 6-13 荧光检测条件

化合物	FLU	BbF	BKF	BaP	B [ghi] Pe
激发波长/nm	229	230	230	246	226
发射波长/nm	436	426	427	427	426

(4) 实际样品的测定 由市水厂提供的水样中加入混合标准, 测得水样中的 PAHs 与回收率。

5. 在线痕量富集和 HPLC 测定水中的多环芳烃 PAHs^[52]

多环芳烃是一疏水性的有机污染物, 同时他们的环数不同其疏水性差别也很大。为了克服这类化合物吸附在容器, 过滤器以及连接管上。采用预富集前将乙腈加到水样中。而不同环数的 PAHs 所加入的乙腈的体积也不同。

用固相萃取 (SPE) 的前置柱耦合到高效液相色谱柱上, 用 UV 检测器和荧光检测器检测。加标水样得到的回收率 > 70%; 相对标准偏差 < 10%; 检测限范围从 1.2 $\mu\text{g/L}$ (蔡) 到 4 ng/L (蒽、荧蒽和苯并 [k] 荧蒽)。

(1) 化学药品 试验中用的 10 种 PAHs: 蔡 (N)、芴 (Fl) 菲 [Ph]、苯并蒽 [Ph]、蒽 (A)、荧蒽 (F)、芘 (P)、苯并 [a] 蒽 (B [a] A)、苯并 [k] 荧蒽 (B [K] F)、二苯并 [a, h] 蒽 (DBA) 和苯并 [ghi], 从 Accustandard 取得。每种基准标准溶液 (每一种化合物在甲醇或二氯甲烷中 0.2 mg/ml) 由溶于 25 ml 乙腈而得浓度为 8 mg/L , PAHs 贮备混合液由这些溶液或将它们适当的稀释制备。最后得到在乙腈-水 65:35 (V/V) 的如下混合液 ($\times 10^{-9}$): N960, Fl256, Ph384, A64, F64, P256, B (a) A64, B (k) F64, DBA128 和 B (ghi) P64。

贮备混合液和它的稀溶液: 1/2, 1/4, 1/8, 1/20, 1/40 和 1/80 被用于掺料水样中 (400 μl 在 75 ml 纯水中)。他们也被注入色谱仪以计算每次实验的 PAHs 的回收率。

(2) 仪器和材料 水样的渗透用 Beckman 110A Isocratic 泵 (预富集泵) 通过前置柱完成。

前置柱洗出和 HPLC 分析用带有 Varian LC-100 可变波长光度计和 Gilson 121 滤光荧光仪 (305~395 nm 激发和 430~470 nm 发射滤光器) 的 Varian 5000 二元梯度淋洗系统装置完成。峰面积的定量测定用 Hewlett-packard 3396A 积分仪完成。

附有标定 100 μl 旁通导管的 A7125Rheodyne 阀用于标准 PAHs 混合液进样。旁通导管体积经标定实为 113 μl 。7000Rheodyne 阀插在 7125Rheodyne 进样器和 HPLC 柱之间, 这种装置可在两种操作方式之间转换。

位置 A-样品在前置柱富集和标准混合液同时 HPLC 分析。

位置 B-前置柱洗出和样品分析。

试样在衬有聚四氟乙烯螺旋盖的琥珀玻璃瓶 (约 75 ml) 中配制, 为了全部分析, 要装满两瓶水样。

附有尼龙 66 膜 (0.4 μm 孔径) 的 Millipore 玻璃过滤器用于样品过滤。使用前, 膜浸在乙腈中几小时, 然后将它放在过滤器中并用 10 ml 新鲜乙腈和 20 ml 纯水洗。

固定相和柱

分析柱是 15 $\text{cm} \times 4.6 \text{ mm}$ 内径不锈钢柱, 用 5 μ spherisorb ODS-2 (来自 phase separations) 自己充填。

前置柱是 2 $\text{cm} \times 2 \text{ mm}$ 内径用 spherisorb ODS-2 自己填充 (来自 upchurch Scientific), 填

充方法如下：将前置柱和漏斗颈部联接、固定好，用真空和微量吸移管将固定相稀浆一滴一滴地注入管中，直填至管顶部。真空填充有助于获得重现性好的前置柱。

(3) 操作

① 漏出曲线。萘或蒽在各种乙腈-水混合溶液用于测量这些化合物在前置柱中的漏出体积。首先用适当的溶剂混合液平衡直接偶合到 UV 检测器的前置柱，然后渗透 mg/L 级的分析物溶液（萘）或 $\mu\text{g/L}$ 级（蒽），同时记录洗出液的吸收系数。

② 预富集和分析。以下用于样品预富集和分析操作。

将转换阀处于预富集位置（A 位置），前置柱用 10 ml 纯乙腈淋洗，用 20 ml 合适的乙腈-水混合液平衡，准确装上 25 ml 制备的样品，最后用 1 ml 纯水洗。下一步阀处于洗和分析位置，反洗解吸在前置柱上的分析物，并用乙腈梯度淋洗转移到分析 C_{18} 柱上，当完成分析时，阀转向第一位置，另一样品开始新的循环。对于预富集和 HPLC 分析的条件列于表 6-14 中。

表 6-14 PAHs 在线富集和分析条件

预富集						
前置柱（20 mm×2 mm 内径）用 5 μm spherisorb ODS-2 填充						
再生						
10 ml 乙腈+20 ml 乙腈-水混合液 5:95（V/V），对于 2 环分析；或 23:77（V/V），对其他 PAHs 分析。						
样品荷载：25 ml						
洗：1 ml 纯水						
流量：2 ml/min，室温						
分析						
柱（150 mm×4.6 mm 内径）用 5 μm spherisorb ODS 2 填充						
流量：1 ml/min 室温						
梯度淋洗 A=乙腈-水 10:90 V/V						
B=乙腈						
时间/min	0	2	18	30	40	50
B/%	33	32	40	70	92	92
UV 检测： $\lambda = 262\text{ nm}$ （0-38.5 min）； $\lambda = 288\text{ nm}$ （>38.5 min）						
荧光检测：激发滤光器 305-395 nm						
发射滤光器 430-470 nm						

在完成预富集的同时，将校正标样进样于阀 2，就可用时完成分析。

(4) 样品预处理 为了得到好的回收率和高灵敏度，并考虑到 PAHs 最初在玻璃瓶中也可能发生吸附，因此，在样品预富集之前，对样品采用下列预处理：

① 一般步骤：用样品瓶采样时，用手摇动，使水样均匀，然后用玻棒引导水样缓慢流至漏斗的中心，以减少和漏斗壁接触。此时使用弱的真空，以避免大多数挥发性化合物的损失，过滤样品和淋洗液被收集在小真空细颈瓶中（125 ml）。慢慢搅动 3 min，细颈瓶直接用作预富集泵的贮存器。

② 淋洗阶段：对于 2 环 PAHs 分析，将 5 ml 纯乙腈注入空白样品瓶中，盖好瓶盖，瓶子用力摇动，然后溶剂通过事先用于过滤样品的膜，用玻棒引导溶剂至漏斗的较低点，漏斗要用预先过滤的样品润湿，此时完全停止真空，以使乙腈和过滤器和漏斗底部有最大的接触。最后用 20 ml 纯水洗涤样品瓶和滤器。

③ 对 ≥ 3 环 PAHs 分析的淋洗阶段，操作与前面的类似，但用 23 ml 纯乙腈和 2 ml 纯水淋洗。

这些操作之后, 25 ml “预处理样” (含 75 ml 原水样加 25 ml 淋洗溶剂) 被预富集和分析。

方法应用于真实样品时, 样品瓶必须用被分析的水充满。这意味着原始样品的体积在 73~77 ml 之间。方法可接受限制在这样的体积范围内, 不需作任何调整。然而计算 PAHs 浓度, 最初样品体积必须知道。因此, 样品开始在预处理前, 水在样品瓶中的弯月面要作记号。

三、极性有机污染物

1. 用膜萃取盘在线痕量富集液相色谱测定地表水中极性污染物^[53]

用膜萃取盘荷载烷基键合硅、共聚物或离子交换物在线富集地表水中极性农药。苯并咪唑氨基甲酸甲酯、氨基氯达嗪酮、西玛三嗪和 4-氯苯胺用作试验化合物。用一个或两个膜萃取盘托架串联, 将他们从酸性样品溶液中预富集, 以聚合物 PLRP-S 作固定相, 水-乙腈混合液 (pH=3) 作淋洗剂, 梯度淋洗液相分析, 经河水试验确认, 所有化合物得到好的分离, 地表水中腐殖酸和灰黄霉质没有干扰。绘制的校正曲线在 0.2~10 $\mu\text{g/L}$ 范围内; 分析用双份完成; 回归系数的平方大于 0.999; 在 230 nm UV 的检测限对所有 4 种化合物大约是 0.1 $\mu\text{g/L}$, 实际河水加标测定其精密度约为 5%, 准确度为 8%。所有四种化合物 XAD 和 C_{18} 预富集回收率分别超过 70% 和 80%。

(1) 试剂和材料 苯并咪唑氨基甲酸甲酯, 氨基氯达嗪酮、西玛三嗪从 Riedel-de-Haën 得到。4-氯苯胺从 Fluka AG 购买, HPLC 级乙腈、甲醇、磷酸、磷酸二氢钠和高氯酸从 J. T. Baker 得到; 十二烷基硫酸钠从 Merck 得到。所有水溶液用除盐水制备。这种水经 Milli-Q 超滤系统进一步纯化 (Millipore Bedford MA 美国), 用磷酸、磷酸氢二钠或磷酸二氢钠 1 mol/L 混合贮备液配制适当 pH 值的缓冲溶液, 然后依次稀释至 10 mmol/L。

分析物的贮备液是将 5 mg 分析物溶于 5 ml 甲醇中, 后用 Milli-Q 水稀释为 50 mg/L 的浓度, 样品溶液由贮备液在地表水 (Rhine 河水) 或 Milli-Q 水中稀释并用 10 mmol/L 磷酸缓冲溶液酸化而得。

(2) 装置与操作 LC 系统由 Kontron (瑞士) 输送水样的 410 型 LC 泵和输送流动相的 Hewlett Packard (FRG) 1090 型泵组成。用 HP1040 二极管阵列检测器在 230 nm 进行检测。分析物柱是 250 mm $\times$ 4.6 mm 内径不锈钢柱, 含有 5 μm 苯乙烯基苯共聚物 PLRP-S (UK) 作填充物, Empore 盘装载的 AG 50W-X8 阳离子交换剂从 Biorad 购得。盘装载的聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物 Biobead SM-2 (XAD) 是 Biorad 赠送, 盘装载的 C_{18} 是 Sopar Biochem (荷兰) 赠送。所有膜萃取盘厚度为 0.5 mm, 直径 47 mm, 玻璃纤维纸 (F192-02), 羧酸调整剂为 whatman (美国) 赠送; 自制不锈钢膜盘托架和切膜设备。

300 ml 样用 10 mmol/L 磷酸缓冲溶液调节 pH 值为 3, 用 10 只直径为 4.6 mm 装载有不同填物的膜萃取盘装填在一个膜萃取托架上, 进行预富集。阀门关闭后, 分析物用乙腈水溶液 (pH=8) 梯度淋洗解吸至 PLRP-S 分析柱, 分离并在 230 nm 检测。同样系统用于分析物为离子对的痕量富集。10 只 4.6 mm 直径膜萃取盘荷载 25 ml 2 mmol/L 十二烷基硫酸钠 (SDS) 溶液 (5 ml/min)。30 ml 水样 (pH=3) 在 SDS 荷载前置柱预富集 (2 ml/min)。阀门关闭后, 保留在 SDS 荷载前置柱上的分析物用乙腈水溶液 (pH=8) 梯度淋洗解吸并转移至分析柱上, 转换双阀, 分析物被反向洗至分析柱上。用乙腈水溶液 (pH=8) 梯度淋洗分离, 在 230 nm 检测。

使用二元溶剂梯度淋洗, 溶剂 A 是 100% 乙腈, 溶剂 B 是 10 mmol/L 磷酸盐缓冲液

(pH=8), 最初组分是 10% A 和 90% B (V/V), 以线性梯度至 30% A 和 70% B, 用 17 min, 并保持 13 min, 所有 LC 实验在室温中进行。

四、有机农药

1. 固相萃取连接在线高效液相色谱连续流通测定有机磷农药^[54]

XAD-2 树脂, 用作 3 种有机磷农药 (二嗪农, 谷硫磷和肟硫磷) 完全连续流通固相预富集系统中的痕量富集, 并连接在线于 220 nm UV 检测的高效液相色谱分析。3 种农药加标回收率高于 95%; 在标准的条件下每种农药校正曲线的线性范围在 0.07~2 mg/L 之间。相关系数在 0.995~0.998 之间。当试液中每种农药的浓度为 0.3 mg/L 时, 二嗪农、谷硫磷和肟硫磷的相对标准偏差 (RSD) 分别为 10%、12% 和 11%。对于二嗪农和肟硫磷的仪器检测限为 90 $\mu\text{g/L}$, 谷硫磷为 40 $\mu\text{g/L}$ 。方法已应用于水样中三种农药的测定。

(1) 试剂 有机磷农药谷硫磷、二嗪农和肟硫磷由 Riedel-de-Haën (seelze, FRG) 提供; HPLC 级有机溶剂由 Scharlau (Barcelona 西班牙) 获得, 蒸馏水通过 Millipore 过滤器 (0.45 μm) 微过滤 (Bedford MA, 美国)。标准水溶液从甲醇贮备溶液稀释制备。

Amberlit XAD-2 (聚-对二乙烯基苯-苯乙烯) 树脂 (Merck FRG) 粒径在 0.3~0.9 mm 之间, 依次用甲醇和乙腈索氏提取纯化后使用, 在甲醇存在下保存。在这些条件下得到低的空白。

(2) 设备 HPLC 系统由 spectra-physics (San jose, CA, 美国) SP-8700 型溶剂输送单元、有 10 μl 样品旁通导管的 Rhendyne 阀 (Cotati CA, 美国)、UV-vis 检测器 (sp-8440)、积分仪 (sp-4270) 和 Brownlee Labs RP-18 柱 (220 mm $\times$ 4 mm 内径) 组成。工作波长是 220 nm, 移动相是 80:20 (V/V) 甲醇/水, 流速为 1 ml/min。定量分析基于峰高。

在这些条件下, 农药的保留时间是: 二嗪农 1.5 min, 谷硫磷 3.7 min 和肟硫磷 4.7 min。

(3) 连续流通管线 连续流通系统由两个 watson-Marlow 202U/AA4 (Corn wall, 英国) 蠕动泵和自制玻璃柱组成。标准聚乙烯泵管和聚四氟乙烯管 (0.5 mm 内径) 用于系统中。

大致的流程如下: 水样由蠕动泵引入, 农药定量保留在 XAD 树脂中, 关闭进样泵, 打开另一蠕动泵输入洗脱液, 洗脱树脂中的农药并进入 HPLC 进样阀, 最后导入 HPLC 柱, 进行测定。

2. 天然水中中性和酸性农药残留物固相萃取、净化和一次完成液相色谱常规分析^[55]

酸性农药和其他中性农药经常共同存在于地下水或地表水中。酸性农药的测定, 要求渗透前样品预酸化, 这样可能使存在天然水中的腐殖酸和灰黄霉酸被共同萃取, 而在色谱图上出现一个大的非溶解峰。因此, 用固相萃取地表水中的酸性农药时, 需要使用 Florisil 柱体进行净化。

研究表明, 用 C_{18} 硅柱体固相萃取, 液相色谱分析和 UV 二极管阵列检测, 饮用水中检测限低于 0.1 $\mu\text{g/L}$ 范围很容易得到。如果中性和酸性农药的极性范围很宽, 要同时测定, 样品必须酸化, 才取得好的萃取回收率, 对于地表水, 净化阶段需要使用 Florisil 柱体, 这样检测限就能在 0.05~0.3 $\mu\text{g/L}$ 范围内。

(1) 仪器 LC 分析用 Varian LC 系统完成。工作站包括在 Varian Star 9010 solvent Delivery 系统中用 9065 Polychrom[®] 二极管阵列检测器。分析柱连接于 Rheodyne 阀 (Berkeley, CA, 美国), 萃取操作用真空玻璃导管 Baker spc-12 进行 (J.T. Boker, Deventer 荷兰)。

(2) 固定相和柱 分析柱是 25 m $\times$ 4.6 mm 内径, 预先装入 5 μm 十八烷基硅烷 supelcosil

LC-18-DB (supelco, Bellefont, PA 美国)。用于三嗪和苯脲混合物的分离。而 25 m × 4.6 mm 内径柱, 预先装入 5 μm 十八烷基硅烷 Bakerbond Narrow Pore (J.T.Baker) 用于中性和酸性混合物的分离。

用于萃取的柱体是 3 ml 易处理的萃取柱体。为了对中性 and 酸性混合化合物的萃取, 用 500 mg 十八烷基硅烷 Bakerbond 填充 (J.T.Baker), 而 6 ml 易处理的萃取柱体, 用 500 mg supelclean™ Envi-18 (supelco, Bellefont PA, 美国) 填充, 以对三嗪和苯脲农药的萃取。用于净化步骤的柱体是 6 ml 0.5 g supelclean™ Envi™-Florisil® (supelco)。

(3) 化学药品 HPLC 级乙腈来自 J.T.Baker 和甲醇来自 Prolabo (巴黎、法国)。LC-质量水是在 milliQ 过滤系统纯化除盐 (Millipore, Bedford MA, 美国), 其他化学药品来自 Prolabo Merck 或 Fluka。

各种农药由 Riedel-de Haën (Seelze, 美国) 等提供, 选择性溶质的贮备液是用称重和溶解他们于甲醇中配制并贮存于 4 °C。浓溶液是用于配制稀标准溶液和为加入水样。在四个月的研究期间, 观察标准溶液的色谱图没有变化。最后, 掺料样品的甲醇含量不能大于 0.5 %。

(4) 操作 离线萃取步骤用真空玻璃导管 Baker spe-12 完成。在 C₁₈ 柱体上萃取三嗪和苯脲, 没有净化步骤的操作如下: (a) 用 10 ml 甲醇调整柱体; (b) 用 10 ml milliQ 水洗柱体; (c) 渗透水样; (d) 用 5 ml milliQ 水洗柱体; (e) 在空气流中干燥柱体; (f) 用 4 ml 甲醇解吸农药; (g) 在氮气流下蒸发至近干; (h) 加 500 μl 乙腈/milliQ 水 (2:8); (i) 直接进样残余物溶液 50 μl。

对于中性和酸性化合物, 步骤 (a) 至 (f) 与上述相似, 但解吸以后, 蒸发之前, 将甲醇和氨水 (4:1) 的混合液 50 μl 加至 4 ml 甲醇中, 在这些基本条件下, 酸性化合物被离子化。因此, 在蒸发阶段不挥发, 在氮气流 (g) 下蒸发以后, 加入 200 μl 乙腈/milliQ 水 (2:8) (h) 为了 LC 分析 (i) 直接进样 50 μl。

干萃取物 [上述系列步骤 (g) 得到的] 的净化步骤在 Florisil 柱体中进行。操作如下: (a) 加 120 μl 异丙醇和 12 ml 正己烷到蒸发的残余物中, (b) 用 10 ml 甲醇/乙酸乙酯 (1:1) 和 10 ml 正己烷调整 Florisil 柱体, (c) 渗透样品, (d) 用空气流干燥柱体, (e) 用 12 ml 甲醇/乙酸乙酯 (1:1) 洗出农药, (f) 在氮气流下蒸发样品, (g) 加入 0.2 ml 乙腈/pH3 磷酸缓冲液 (1:4), (h) 进样 50 μl 残余物溶液。

3. 天然水样支持液膜富集应用于三嗪除草剂的液相色谱测定^[54]

支持液膜 (SLM) 技术, 是用一薄的多孔膜固定一有机液体, 在给予体和接受体两液相间形成一阻挡层, 分析物从流动的水给予体流进入有机液, 随后被萃取进入接受体相。接受体相通常是固定的。仔细选择给予体和接受体中的 pH 值以及液膜组分, 对扩散的物质的选择性萃取和富集可在一步中完成。支持液膜技术很适合于电离化合物, 如中等及弱的酸和碱, 调节 pH 值可改变他们在水/有机相中的分配比, 这种技术已被应用于各种分析。如尿中胺的测定, 水中除草剂的测定, 肥料中酸的测定, 以及在线液相色谱法和在线气相色谱法。

用以富集天然水中三嗪除草剂的支持液膜, 是一种 PTFE 膜用与水不相混合的有机溶剂浸渍, 在两水相之间形成一阻挡层, 用流动的给予体和不流动的接受体溶液, 获得三嗪的富集。研究表明, 接受体溶液 pH 值是取得较高萃取率的重要限制因素。而提高富集时间却导致萃取效率降低。提高接受体溶液的吸收容量和提高给予体的流速, 萃取天然水中三嗪 20 min, 方法的检测限在 0.03~0.16 μg/L 范围内。

(1) 化学试剂 莠去津 (99%)、西玛三嗪和特丁津 (99%)，从 Larodan Fine Chemicals AB 购买 (Malmö, 瑞典) 对三嗪研究的 pK_a ，莠去津是 1.68，西玛三嗪是 1.65 和特丁津是 2.0。

用作膜的有机试剂是正十一烷，99%；二-正己醚，99%。两者购于 sigma (sigma chemical co., st louis, Mo 美国)。所有其他试剂为分析级。试剂水是用 Milli-Q/R04 单元纯化 (Millipore, Bedford MA, 美国)。

(2) 标准 用于校正的 200 mg/L 的每一种三嗪贮备液配制于乙腈中。用于萃取的 2 mg/L 的每种三嗪标准水溶液是将他们溶于 pH=1.0 的水中配制 (用 0.5 mol/L 硫酸调节)，最后用 1 mol/L 氢氧化钠调节 pH 值为 3.0，最后水溶液浓度由校正曲线核实。较低的 pH 值对改善化合物的水溶性是必要的。当贮备液贮存在 0 °C 时，几个月内是稳定的。

(3) 设备 ISO Chrom LC 泵 (spectra physics, San Jose, CA, 美国)，在三嗪反相分离时，用于泵移动相。分析柱是 100RP-18 柱，5 μm $\times$ 125 mm $\times$ 4 mm，Merck (Darmstadt 德国)，随后用 UV (757 型，Kratos Analytical Instruments Ramsey NJ 美国) 在 235 nm 和 254 nm 检测。

膜单元 (图 6-4) 由两个 PTFE (聚四氟乙烯) 圆片 [直径 = 120 mm (注原文为 cm)，

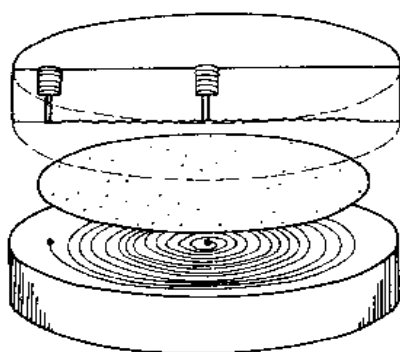


图 6-4 膜分离器

1—铝固定片；2—PTFE 片；3—浸渍液膜

厚 = 8 mm] 用槽作阿基米德螺旋线布置 (深 = 0.25 mm，宽 = 1.5 mm，长 = 2.5 mm)，每只总体积 0.95 ml。6 mm 厚铝片用在 PTFE 片两边，以固定装置。

支持液膜用浸一孔径 0.2 μm 、总厚度 175 μm 多孔的 PTFE 和用 115 μm 聚乙烯支持体及 70% 孔度的 Millipore FG, Millipore (Bedford, MA, 美国)，在有机溶剂中固定 30 min 来制备。然后将膜置于两片 PTFE 之间。膜粗糙面面对给予体，整个结构用 8 颗螺钉小心固定在一起。膜放在 PTFE 之间后，夹紧。任何遗留在膜外面的有机溶剂分别通过给予体和接受体通道泵 20 ml 和 10 ml 水洗涤。

农药泵 (Minipuls 3; Gilson Medical Electronics, Villiers-Le-Bel, 法国) 用来泵在耐酸管中恒定流动的溶液 (Acid-Flexible; Elkay products shrewsbury MA, 美国)。用于样品的耐酸管内径是 2.0 mm，用于缓冲液的是 1.0 mm。流通系统用 0.5 mm (内径) PTFE 管连接和用 Altex 螺钉组装。用在实验装置中的混合蛇形和 T 形连接器也是用 PTFE 制成。

(4) 膜富集 水样和缓冲液 (0.1 mol/L $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 用农药泵泵送，水样和缓冲液在 PTFE T 形和混合蛇形管中混合。当水样进入至膜分离器中的给予体管道时，因为 pH 值 (pH=4.0) 三嗪是不荷电的，以致他们扩散通过浸渍疏水液膜到达接受体通道。三嗪被吸收 (电离) 和富集在不流动的 1 mol/L 硫酸溶液中，大多数干扰物，包括比较小的分子，它们在给予体的 pH 值质子化，而大分子通过给予体通道成为废液。同时小的中性分子分布在两相之间，没有任何富集。

通过样品处理 20 min 后，含有有机除草剂的接受体溶液，用蠕动泵 (1 mol/L H_2SO_4) 取代 5 min 而被转移 (同时给予体通道用给予体缓冲液洗) 至刻度玻璃管中。收集 2.0 ml，加入 0.7 ml 7.0 mol/L 氢氧化钠溶液使最后的 pH 值为 3.0，收集的萃取物尽可能快的分析。

进样 100 μl 至 HPLC, 富集后, 膜单元进一步用给予体缓冲液洗给予体通导 20 min。下次使用之前, 接受体通道用接受体溶液洗。

对于 3 种三嗪的反相液相色谱分离, 移动相由 50% 0.05 mol/L 乙酸钠和 50% 乙腈用 0.5 mol/L 硫酸以每分钟 1.0 ml 流量调节 pH 值为 6.5, 移动相使用前在超声槽 (Bransonic, connecticut, 美国) 中脱气 30 min。

3 种三嗪每天制作的校正曲线在 0.02~1.0 mg/L 范围内。水标准溶液用 100 μl 旁通导管在流速为 1.0 ml/min 进样, 所得到的线性相关系数大于 0.999, 相对标准偏差基于三嗪混合物 1 mg/L 的重复进样为低于峰高的 4.0%。

(5) 萃取效率 萃取效率 E 被定义为分析物从给予体相萃取至接受体相的百分率。在单位萃取时间、流速、相组成和离子强度恒定的条件下, 它是物质移动通过膜的量度。它由下式可得:

$$E = n_A/n_I = (c_A V_A) / (c_I V_I) \quad (1)$$

或
$$E = 1 - n_w/n_I \quad (2)$$

式中, n_A 和 n_I 分别为分析物在接受体中的总量和萃取样中的总量。 c_A 和 c_I 分别为分析物在接受体的相应浓度和在萃取样中的相应浓度。 V_A 是固定的接受体相的体积, V_I 是萃取样已通过给予体通道的体积。 n_w 是从实验开始在给予体中废物累积的克分子数。萃取效率可从实验测得的数值, 用这两个方程式计算。由式 (2) 可得, 分析物在膜中或吸附在各个表面上可能出现的百分数可忽略。比较两种计算方法, 可得到有关那种损失的数据。

4. 固相萃取-高效液相色谱-质谱联机在线分析水中痕量除草剂^[57]

用 SPE-LC-MS 联机测试方法测定饮用水中痕量的除草剂, 该方法仅用 45 min 就可完成水样中 7 种除草剂—阿特拉津、西草净、西玛津、杀草净, 敌稗、乙草胺和甲磺隆的分析, 检测限低于欧共体所要求的饮用标准 (单种农药浓度小于 0.1 $\mu\text{g/L}$)。

(1) 试剂 甲醇、乙腈 (北京昌化精细化工厂); 蒸馏水 (科生公司生产的纯净水经全玻璃装置二次重蒸); 溶剂微孔过滤膜 (水系) 直径 47 mm, 孔径 0.45 μm (天津市色谱科学技术公司产品开发部)。标准样品 (吉林化学工业总公司江南化工设计研究院及国家标准样品中心提供), 其中三嗪类除草剂: 阿特拉津 (atrazine, MW: 215), 西草净 (Simetryn, MW: 213), 西玛津 (Simazine, MW: 201), 杀草净 (dipropetryn, MW: 255); 酰胺类除草剂: 敌稗 (Propanil, MW: 217), 乙草胺 (dimethachlor, MW: 269); 磺酰脲类除草剂: 甲磺隆 (metsulfuron-methyl, MW: 381)。

(2) 仪器 HP1050 组合式高效液相色谱仪, 色谱柱 Vydac C_{18} 5 μm (250 mm $\times$ 4.6 mm 内径), 脱机用的 SPE 萃取小柱 (250 mg C_{18} , 北京欧亚新技术研究中心), 在线使用的 SPE 柱 (4 mm $\times$ 3 mm 内径, C_{18} phenomenex)。

英国 VG Platform II 质谱仪 [大气压化学电离 (APCI) 接口, 电喷雾电离 (ESI) 接口], waters 510 恒流泵 (由 waters 公司提供), 7000 型六通阀 (Rheodyne 公司)。

(3) 实验条件 样品处理: 水样经孔径为 0.45 μm , $\phi 47$ mm 的过滤膜过滤。

SPE 条件: 依次用 3.0 ml 的乙腈和流动相 (乙腈/水 40/60) 清洗和活化 SPE 柱, 流速 3.0 ml/min; 然后 10~50 ml 水样以 5.0 ml/min 流速通过 SPE 柱进行富集。色谱条件: 梯度淋洗初始为乙腈/水 40/60 (V/V), 30 min 时增加到 80/20; 流速 0.6 ml/min; UV 检测 $\lambda = 220 \text{ nm}$ 。

质谱条件为连续扫描: 正离子、负离子两种全扫描方式。m/z: 100~430u。扫描周期:

1.05 s。

选择离子监测 (SIR): 每个选择离子停留 0.04 s, 正离子选 $[M+H]^+$, m/z 202 (西玛津), 214 (西草净), 216 (阿特拉津), 218 (敌稗), 256 (杀草净), 270 (乙草胺); 负离子时选 $[M-H]^-$, m/z 216 (敌稗), 380 (甲磺隆)。

(4) 环境样品的分析 应用该方法对某地面水及深井水 (当地作为饮用水) 中的农药残留进行监测。用 SPE/LC/MS 法测定其中的阿特拉津和乙草胺。测得其地面河水中阿特拉津和乙草胺的浓度分别为 1.90 $\mu\text{g/L}$, 1.64 $\mu\text{g/L}$; 并测出深井水中阿特拉津含量小于 0.01 $\mu\text{g/L}$ 。

SPE/LC/UV 测得加标水样中除草剂的最低检出浓度 ($S/N=3$) 分别为阿特拉津 0.01 $\mu\text{g/L}$, 乙草胺 0.05 $\mu\text{g/L}$, 西草净 0.09 $\mu\text{g/L}$, 西玛津 0.05 $\mu\text{g/L}$ 。

SPE/LC/MS 分析加标水样的最低检出浓度分别为: 全扫描, 阿特拉津 0.012 $\mu\text{g/L}$, 西草净 0.095 $\mu\text{g/L}$, 乙草胺 0.055 $\mu\text{g/L}$, 敌稗 0.075 $\mu\text{g/L}$ 和杀草净 0.076 $\mu\text{g/L}$; 选择离子检测 (SIR), 阿特拉津 0.008 $\mu\text{g/L}$, 西草净 0.01 $\mu\text{g/L}$, 乙草胺 0.015 $\mu\text{g/L}$, 敌稗 0.007 $\mu\text{g/L}$ 和杀草净 0.009 $\mu\text{g/L}$ 。

参 考 文 献

- 1 魏复盛. 关于有毒有害化学物质污染及其监测 (代序). 中国环境监测, 1999, 特刊: 1~4
- 2 林大泉, 汪郁芷, 巫建勇等. 吸附富集-气相色谱法测定大气中的酚类化合物. 环境化学. 1987, 6 (1), 35~40
- 3 李新纪. 环境水质中酚类优先监测物的气相色谱法测定. 色谱. 1996, 14 (1): 37~40
- 4 张明时, 王爱民. 溴化衍生气相色谱法测定环境水体中痕量苯酚. 分析化学. 1999, 27 (1): 63~65
- 5 I. Cruz and D. E. Wells. determination of pentachlorophenol by exhaustive methylation and capillary gas chromatography in sewage sludge, contaminated water and suspended particulates, Intern. J. Environ. Anal. Chem. Vol. 48, PP. 101~113
- 6 任丽, 王均俊. 用超临界流体萃取和固相萃取分析水中酚类污染物. 分析化学. 1997, 25 (10): 1172~1176
- 7 戴天有, 魏复盛, 谭培功, 刘靖. 空气和废气中醛酮污染物的气相色谱测定. 环境化学. 1998, 17 (3): 293~297
- 8 应红梅, 徐能斌, 朱丽波, 竺建章. 吹脱-捕集气相色谱法测定底质中易挥发性有机物. 环境污染与防治. 1999, 21 (5): 43~46
- 9 谷月玲. 土壤中半挥发性有机物的 GC/MS 分析. 环境污染与防治. 1998, 20 (4): 33~34
- 10 T. Nilsson, L. Mdotanarella, D. Baglio, R. Tili, G. Bidoglio and S. Facchetti. Analysis of volatile organic compounds in environmental water samples and soil gas by solid-phase microextraction, Intern. J. Environ. Anal. Chem. vol. 69 (3), PP. 217~226
- 11 周珊, 康君行, 黄骏雄. 固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定饮用水中苯类化合物. 环境化学. 2001, 20 (2): 191~195
- 12 Barbara hauser, peter popp and albrecht paschke. Membrane extraction of volatile organic compounds in combination with mobile gas chromatographic analysis, Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1999, vol. 74 (1-4), PP. 107~121
- 13 刘劲松, 傅军, 金旭忠. 吹扫捕集与气相色谱-质谱联用测定饮用水和地表中挥发性有机污染物. 中国环境监测. 2000, 16 (4): 18~22
- 14 成金玉, 海邦胜. 固上顶空气相色谱法测定樟脑和萘. 中国环境监测. 1996, 12 (2): 12~14
- 15 唐访良, 许皖菁, 冯宇. 气相色谱法测定环境空气中的微量丙烯腈. 色谱. 2000, 18 (5): 473~474
- 16 杨红斌, 王若苹. 固相微萃取-毛细管气相色谱法快速同步分析水中挥发性卤代烃及氯苯类化合物. 中国环境监测. 2000, 16 (4): 23~26
- 17 徐能斌. 水体中痕量氯苯的气相色谱分析法研究. 中国环境监测. 1996, 12 (6): 16~19
- 18 M. R. Driss and M. L. Bouguerra. Solid phase extraction of organophosphorus pesticides from water using capillary gas chromatography with thermionic specific detection, Intern. J. Environ. Anal. Chem., vol. PP. 65, 1~10
- 19 Rachael J. Trigg, george A. Keenan, David mcnullan et al. Automated sfc combined with gc/ms for the determination of

- organochlorine compounds in sludge and sediment, Intern.J.Environ.Anal.Chem., vol.70 (1-4), PP.47~57
- 20 邱月明, 温可可, 白桦. 超临界流体萃取-气相色谱法测定粮谷和茶叶中有机氯农药残留量. 分析化学. 1997, 25 (12): 1391~1394
 - 21 Licia guzzella and fiorenzopozzoni. Accelerated solvent extraction of herbicides in agricultural soil samples, Intern.J Environ. Anal. Chem., vol.74 (1-4): PP.123~133
 - 22 朱九生, 乔雄梧, 秦曙等. 固相萃取净化气相色谱法快速测定土壤中的氯氰菊酯残留. 环境化学. 1997, 16 (2): 116~118
 - 23 孙静, 刘耀, 封世珍等. 固相萃取法提取净化生物检材中三类农药的实验研究. 环境化学. 1995, 14 (3): 221~225
 - 24 Dimitra A.Lambropoulou, Ioannis K.Konstantinou and triantafyllos A.Albanis.Determination of herbicides in natural waters using solid phase microextraction (spme) and gas chromatography coupled with flame thermionic and mass spectrometric detection, Intern.J. Environ. Anal. Chem.vol.78,PP.(3-4) 223~240
 - 25 A-M.Tugulea, L.P.Sarna and G.R.B.Webster.Solid phase microextraction (spme) of the herbicide atrazine in aqueous soil suspensions, Intern.J. Environ. Anal. Chem.vol. 68,PP.137~153
 - 26 Adnan covaci, an pauwels and paul schepens.Determination of selected persistent organochlorine pollutants in human serum by solid-phase disk extraction and dualcolumn capillary gas chromatography with electron capture detection, Intern.J. Environ. Anal. Chem.vol.76 (3) PP.167~178
 - 27 D. J.Bourgeois, ph.Deveau and V.N.Mallet.Microextraction of selected polychlorinated biphenyl congeners and dichlorodiphenyltrichloroethane from environmental water and analysis by gas chromatography electron capture detector. Intern.J. Environ. Anal. Chem.vol.59, 15~24
 - 28 胡冠九, 刘建琳. 毛细管柱气相色谱法测定水中痕量拟除虫菊酯杀虫剂. 中国环境监测. 2001, 17 (2): 45~46
 - 29 林峰, 麦碧娴, 张干等. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制. 环境化学. 1999, 18 (2): 115~120
 - 30 张道宁, 周志平, 汤友志等. 固相微萃取与色谱联用方法分析水中 12 种有机氯化物. 分析化学. 1999, 27 (7): 768~772
 - 31 C.Nerin, T.Polo, J.Salsfranca and J.Cacho.Fast microextraction bydenixture and determination of organochlorine pesticides in water,Intern.J. Environ. Anal. Chem.vol.65, 27~35
 - 32 裴建中, 车春玲. 岩溶地下水中微量有机氯、有机磷农药的气相色谱测定. 环境化学. 1988, 7 (6): 52~57
 - 33 高连存, 李红莉, 崔兆杰等. 焦炉降尘中多环芳烃的毛细管超临界流体色谱分析. 分析化学. 1997, 25 (4): 415~418
 - 34 翁建华, 黄连芬. 超临界二氧化碳萃取-GC/MS 测定土壤中的多环芳烃. 中国环境监测. 1996, 12 (2): 9~11
 - 35 高连存, 张春阳, 崔兆杰等. 大气有机污染物的吸附剂富集-超临界流体萃取-色质联用分析. 环境化学. 1997, 16 (3): 284~289
 - 36 潘海洋, 麦碧娴, 庄汉平等. 使用 C_{18} 固相萃取膜-色质联用定量分析饮用水中痕量多环芳烃的初步研究. 分析化学. 1999, 27 (2): 140~144
 - 37 F.翊如, 严健, 贾丽等. 固相微萃取与气相色谱质谱联用快速监测水中的苯及硝基苯. 分析化学. 1998, 26 (2): 133~136
 - 38 成玉, 盛国英, 傅家谟等. 大气气溶胶中多环芳烃的定量分析. 环境化学. 1996, 15 (4): 360~365
 - 39 康君行. 天然水中氯苯、多氯联苯、多环芳烃和邻苯二甲酸酯的分析. 环境化学. 1987, 6 (5): 52~57
 - 40 Torsten C.Schmidt, melanie le, rainer hass et al.Determination of aromatic amines in ground and waste water by two new derivatization methods,Intern.J. Environ. Anal. Chem.vol.74 (1-4): 25~41
 - 41 夏玲, 陈宗良, 徐晓白. 气相中挥发性有机酸的分析. 环境化学. 1988, 7 (6): 45~51
 - 42 徐福正, 江桂斌, 张福军. 气相色谱-表面发射火焰光度检测法测定环境水样中的二辛基锡. 分析化学. 1997, 25 (12): 1386~1390
 - 43 王克欧, 钟灵, 刘淑芬. 水中丁基锡化合物的气相色谱分析. 环境化学. 1994, 13 (6): 550~554
 - 44 刘樱燕, 江桂斌. 顶空固相微萃取-气相色谱表面发射火焰光度检测法测定底泥中的丁基锡化合物. 分析化学. 2001, 29 (2): 158~160

- 45 韩润平, 龚书楷. 气相色谱法测定废水中的烷基汞. 分析测试学报. 1996, 15 (2): 28~33
- 46 殷斌志, 姜朴, 刘奇志等. 水和废水中酞酸酯类化合物气相色谱分析方法研究. 中国环境监测. 1996, 12 (5): 18~21
- 47 赵淑莉, 魏复盛, 邹汉法, 徐晓白. 高效液相色谱法测定废水中苯胺类化合物. 色谱. 1997, 15 (6): 508~511
- 48 朱利中, 沈学优, 刘勇建等. 高效液相色谱法分析水中痕量多环芳烃. 环境化学. 1999, 18 (5): 488~492
- 49 郁建桢, 朱晨红. 高效液相色谱荧光检测快速分析水中多环芳烃化合物. 中国环境监测. 1997, 13 (1): 20~22
- 50 贾瑞宝. 水中痕量多环芳烃 (PAHs) 类环境污染检测方法的研究. 中国环境监测. 1999, 15 (1): 40~42
- 51 李岩, 张晓永, 徐瑞泽等. SPME/HPLC 对水中多环芳烃的定量分析. 环境化学. 2000, 19 (4): 282~284
- 52 L. E. Vera-avila and R. Covarrubias. on-line trace enrichment and hplc determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. Intern. J. Environ. Anal. Chem. vol. 56, 33~47
- 53 E. R. Brouwer, D. J. van Iperen, I. Liska et al. Liquid chromatographic determination of polar pollutants in surface water using membrane extraction disks for on-line trace enrichment. Intern. J. Environ. Anal. Chem. vol. 47, 257~266
- 54 A. Farran and J. De Pablo. Continuous flow determination of organophosphorus pesticides using solid phase extraction coupled on-line with high performance liquid chromatography. Intern. J. Environ. Anal. Chem. vol. 46, 245~253
- 55 V. Pichon, C. Cau dit coumes, L. Chen et al. Solid-phase extraction, clean-up and liquid chromatography for routine multi-residue analysis of neutral and acidic pesticides in natural waters in one run. Intern. J. Environ. Anal. Chem. vol. 65, 11~25
- 56 L. Chimuka, M. Mhindi and J. A. Jonsson. Supported liquid membrane enrichment studies of natural water samples applied to liquid chromatographic determination of triazine herbicides. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1997, vol. 68 (4) .429~445
- 57 任晋, 黄翠玲, 赵国栋等. 固相萃取-高效液相色谱-质谱联机在线分析水中痕量除草剂. 分析化学. 2001, 29 (8): 876~880

第七章 环境有机污染物的电化学分析

电化学分析是应用电化学的原理和实验技术建立的分析方法，它通常是使被分析的试样溶液构成一化学电池（电解池或原电池），然后测量电池的某些参数（如两电极间的电位差，通过电解的电流或电量，电解质溶液的电阻等），利用某些参数与被测物质含量之间的关系进行定量分析。

电化学分析法根据所测量的电学量不同，一般分为电导分析、电位分析、电解分析、库仑分析、极谱分析和溶出伏安法。在环境污染物分析中，极谱分析及溶出伏安法得到较为广泛的应用。将着重介绍这两种方法。

第一节 极谱分析与溶出伏安法概述

一、极谱分析法

1. 经典极谱法 (Polarography)

极谱分析是一种在特殊条件下进行电解的分析。它是利用滴汞电极来电解被测物质的稀溶液，并根据所得到的电流-电压关系曲线进行分析的方法。为得到电流-电压曲线，以滴汞电极为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，在两电极间施加直流电压，然后测量在一定外加电压时通过电解池的电流，这样即可得到电流-电压关系曲线，这曲线通常称为极谱波。在一定的实验条件下，和一定的被测物质的浓度范围内，被测物质的浓度与极谱波的波高有线性关系，可以根据实验得到的极谱波波高进行定量分析；而根据极谱波的半波电位 ($E_{1/2}$) 进行定性分析。这是最先出现的极谱分析法，称为直流极谱分析或经典极谱分析。极谱分析主要用于物质的定量分析，而极少用于定性分析。直流极谱分析装置简单，但充电电流干扰大，因此灵敏度低。一般可测范围为 $10^{-2} \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

2. 单扫描极谱法 (Single Sweep Polarography)

单扫描极谱分析也是根据电解被测物质的稀溶液得到的极化曲线-极谱波进行分析。但它与经典极谱有明显的不同。单扫描极谱是在一个汞滴上进行一次电压扫描（这就是单扫描极谱的来源），扫描电压是锯齿波电压而不是直流电压。电压扫描速度快，一般为 0.25 V/s ，而经典极谱电压扫描速度为 0.2 V/min ；锯齿波电压是在汞滴的生长后期加入，此时，滴汞电极表面积随时间的变化已很小，充电电流小，干扰也小。所得到的极化曲线呈峰状，而不是经典极谱的“S”形曲线。灵敏度高，可达 10^{-7} mol/L 。为保证扫描电压的线性关系，单扫描极谱电解池采用三电极系统。其中滴汞电极为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂丝电极为辅助电极（或对电极）。我国成都仪器厂生产的多种 JP 型示波极谱仪，仪器性能良好。得到广泛的应用。

3. 脉冲极谱法 (Pulse Polarography)

为了进一步提高极谱法的灵敏度，1960 年 G·C·Barker 和 A·M·Gardner 提出了脉冲极谱法。在脉冲极谱法中，仅在一滴汞滴的生长后期给体系叠加一方波脉冲电压，加入脉冲电压后约经 $20 \sim 40 \text{ ms}$ ，使充电电流、毛细管噪音等背景电流衰减至近于为零，再测量此时的法拉第电流，这就能很好地克服充电电流和毛细管噪音的干扰。极大地提高方法的灵敏度，

检测限可达 10^{-8} mol/L 。

脉冲极谱按所加脉冲电压的方式不同而分为常规脉冲极谱 (Normal Pulse Polarography, Npp) 和微分脉冲极谱 (Difference Pulse Polarography, Dpp)。常规脉冲极谱加入的脉冲振幅随时间而线性增加, 即振幅线性递增的脉冲电压, 脉冲间歇期间, 电位等于起始电位; 所得极谱图与经典极谱图相似。即阶梯形。微分脉冲极谱在汞滴生长后期加入一等振幅的方波脉冲电压, 所记录的电流是未加脉冲电压前读取电流与脉冲电压加入后约经 20 ms 读取的电流的两次电流之差值。可见, 充电电流, 毛细管噪音干扰之消除更为彻底。极谱图呈峰状。

二、溶出伏安法

采用微小的固定面积电极记录电流-电压极化曲线并进行分析的方法, 称为伏安法。该方法所使用的仪器和装置和极谱相同, 仅工作电极不同。所得极化曲线为峰状。常用的工作电极有悬汞电极、玻碳电极和铂微电极等。

溶出伏安法可分为电解预富集和电解溶出两个过程。首先是电解预富集过程, 它是将工作电极电位固定在被测物质的极限扩散电流的电位上进行电解, 被测物质便被富集在电极上。为了提高富集效果, 可同时将电极转动或搅拌溶液, 以加快被测物质输送到电极表面上。富集物质的量与电极电位、电极表面积、电解时间和搅拌速度等因素有关。溶出过程是富集的逆过程。富集结束后, 停止搅拌, 待溶液平静及电极表面汞齐浓度均匀后 (一般需 30 s 以上), 改变工作电极电位, 电极电位变化的方向应使电极反应与富集过程电极反应相反, 记录此时的电流-电压曲线, 即为溶出曲线, 呈峰状。在一定的实验条件下, 被测物质的浓度与峰电流有线性关系, 由于待测物质被从稀溶液中富集到电极表面上, 使其浓度得到极大地增加, 因而溶出时的法拉第电流极大地增加, 这就是溶出伏安法灵敏度高的主要原因。阳极溶出伏安法的测定范围在 $10^{-6} \sim 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

溶出过程和富集过程的电极反应是相反的。富集过程, 工作电极发生还原反应, 作为阴极。溶出则为电氧化, 为阳极, 称为阳极溶出伏安法 (Anodic Stripping Voltammetry, ASV)。一般用于测定金属阳离子。当富集时, 工作电极为电氧化, 为阳极, 溶出过程为电还原为阴极。这种溶出伏安法, 则称为阴极溶出伏安法 (Cathodic Stripping Voltammetry, CSV), 一般用于测定阴离子, 如卤素离子、硫离子等。

第二节 有机电活性物质和基团

一、有机电活性物质和基团

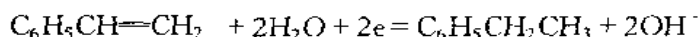
所谓电活性物质和基团是指能在电极上发生氧化或还原反应的有机化合物或基团。这样, 在一定条件下, 我们就可以根据实验得到的极化曲线进行分析, 下面介绍有关电活性物质或基团。

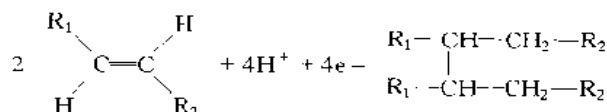
1. 不饱和烃

凡烃中的双键或三键与芳香环、脂肪族烃成共轭时 ($\text{Ar}-\text{C}=\text{C}$, $\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}-$,

$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$, 其中, Ar 为表示芳香烃; R 为表示脂肪烃, 下同)。

以及稠环烃类, 在中性或碱性介质中, 能在滴汞电极上还原。如苯基烯及炔类, 还原生成苯基烷:



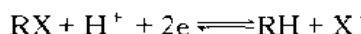


脂肪族烃中含共轭双键或三键时，如二烯、二炔类，还原生成相应的烷。稠环烃如萘能获得两个电子生成1,4-二氢合萘。

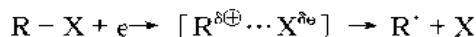
不饱和烃的半波电位一般很负，均负于-2 V，因此，选择一适合的底液使其能在校正的电位下进行还原反应，是实现这类化合物极谱分析的关键。

2. 卤代化合物

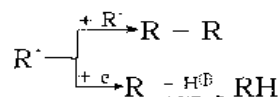
各种类型的有机卤代化合物均能还原产生极谱波，卤素被氢所取代：



其电极反应过程为RX第一步得到一个电子后形成很不稳定的中间化合物 $[\text{R}^{\delta\oplus} \cdots \text{X}^{\delta\ominus}]$ ，然后迅速进一步分解为 $\text{R}^{\cdot}$ 和 X^- ：



$\text{R}^{\cdot}$ 再进一步反应有两种可能性：



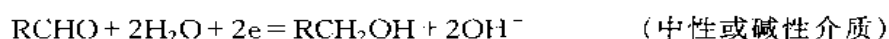
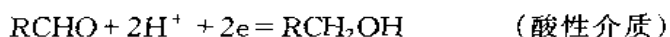
两个 $\text{R}^{\cdot}$ 形成 R_2 的反应为二聚化反应。

卤代化合物的碘代化合物比溴代化合物易于还原，而溴代化合物又比氯代化合物易于还原。一个碳原子上的卤素越多，则越易还原而波的数目亦较多。如三碘甲烷，有三个还原波，而三溴甲烷有两个还原波，三氯甲烷就只有一个还原波。脂肪族化合物的链越长，则越难还原。

六氯环己烷（六六六）有甲、乙、丙、丁多种异构体，各种异构体半波电位不同，因此可用极谱法测定具有杀虫效力的丙种异构体的含量。

3. 羰基化合物

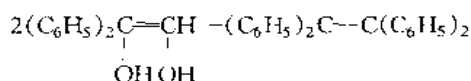
(1) 醛类 脂肪族及芳香族醛类（—CHO）均具有电活性，还原生成相应的醇。



如链霉素含有两个醛基，可进行极谱分析。

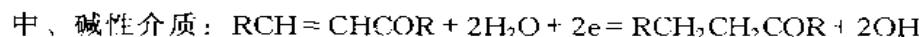
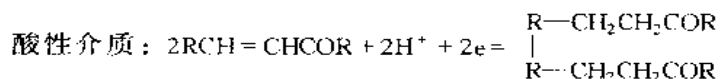
(2) 酮类 脂肪族及芳香族酮类 $\left(\text{>C=O} \right)$ 与醛相似，也还原生成醇。但酮较醛难还原，芳香酮在酸性介质中，还原成二元醇；在碱性介质中，则还原为一元醇。如二苯甲酮在酸性介质中还原为四苯基乙二醇。在碱性介质中还原为二苯基甲醇。

酸性介质： $2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{OH}$ （游离基）



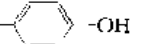
碱性介质： $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH} + 2\text{OH}^-$

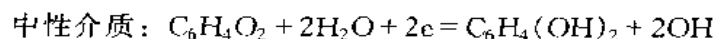
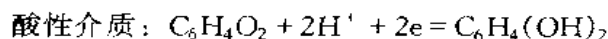
不饱和脂肪族及芳香族酮类 $\left(\text{>C=C-C=O} \right)$ ，在酸性介质中还原成二聚酮。在中、碱性介质中则还原为饱和酮。



如四环素含酮基，可用极谱法测定。

醛及酮类化合物除直接在电极上发生还原反应进行极谱分析外，还可利用其与联氨反应生成腙后再进行测定。经衍生化生成腙后，有的可提高其测定的灵敏度，有的原来不能直接用电化学测定的羰基化合物，经衍生化为腙后，可用电化学方法测定。

(3) 醌类 醌 () 还原为对苯二酚 (), 产生良好的可逆极谱波。即苯二酚也能氧化为醌而产生氧化波。

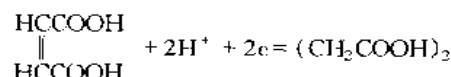


青霉素、维生素 K 属于醌类化合物，可用极谱法测定。

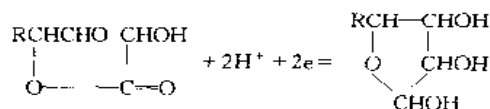
4. 有机酸

脂肪族及芳香族酸类，在滴汞电极上仅产生氢波。

不饱和酸类，含有与羰基成共轭的双键者，可在电极上还原。如丁烯酸能还原成丁二酸。



新配制的羟基酸类，可产生氢波，但放置后，有些羟基酸能生成内酯，则产生还原波。

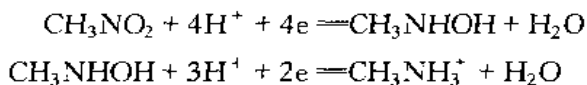


卤代酸可在电极上还原为相应的酸。

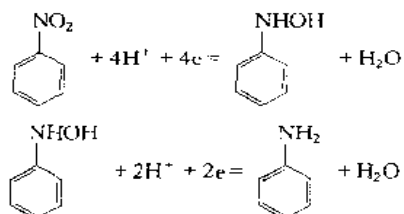
5. 含氮化合物

(1) 硝基及亚硝基化合物 脂肪族及芳香族硝基化合物 (—NO₂)，均能在电极上还原产生两个极谱波。

脂肪族硝基化合物的第一个波是硝基被还原至烷基羟胺，第二个波为进一步还原为烷基铵离子。



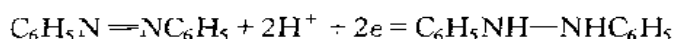
与此相似，芳香族硝基化合物先还原为苯基羟胺，在酸性介质中进一步还原为苯胺。



亚硝基化合物 (—NO) 的还原反应历程与硝基化合物相同。不过其电子数要少 2 个。

(2) 偶氮化合物 偶氮化合物 (—N=N—) 在酸性、中性、碱性介质中均能在电极

上还原，生成二苯肼。

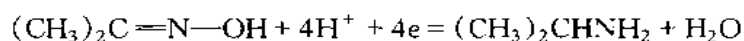


(3) 胺类 脂肪族胺类不还原，易产生氢催化波，可用氢催化波进行测定。

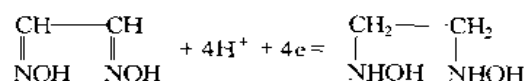
芳香族化合物一般先同硝基化合物进行偶氮化反应，生成偶氮化合物后，再按偶氮化合物进行电极反应测定。

(4) 亚氨基化合物 亚氨基型的不饱和化合物 $\left(\text{>C}=\text{N}- \right)$ ，在酸性介质中易在滴汞电极上还原，生成胺类或羟胺类化合物。

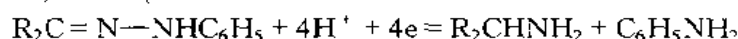
丙酮肟则还原为异丙胺。



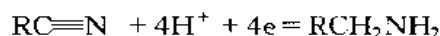
而乙二醇则还原为乙烯二羟胺：



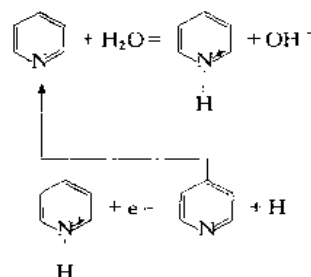
苯肼还原时，其 $\text{N}-\text{N}$ 键发生分裂而生成相应的胺和苯胺，



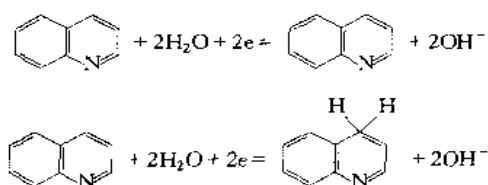
(5) 腈类 腈类化合物 $(-\text{C}\equiv\text{N})$ 在酸性介质中还原，生成相应的胺。



(6) 杂环化合物 吡啶在滴汞电极上不易还原，但能产生氢催化波。大多吡啶衍生物也大都产生氢催化波。利用氢催化波来测定。

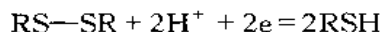


喹啉在中、碱性介质中则能在滴汞电极上还原，出现两个极谱波，第一步还原至二氢合喹啉，第二步还原为四氢合喹啉。

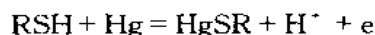


6. 含硫化合物

含 $-\text{S}-\text{S}-$ 键的化合物具有极谱活性，还原时 $-\text{S}-\text{S}-$ 键发生断裂，如胱氨酸能还原为半胱氨酸。



含 $-\text{SH}$ 键的化合物能与汞形成难溶化合物而产生氧化波。



半胱氨酸、硫醇等均能在滴汞电极上氧化。利用氧化电流进行测定。此外，巯基化合物在碱性的钴盐溶液中，能产生氢催化波，也可用于测定。

二、非电活性有机化合物的极谱分析

许多有机化合物由于缺乏具有电活性的基团，而不能直接用极谱法进行分析。但仍可用间接的方法进行极谱分析，间接极谱分析有两种。一种是应用化学反应方法，将非电活性物质转变为可发生电极反应的电活性物质，这就是衍生化反应，然后进行极谱分析。另一种是加入一定量已知浓度的具有电活性的试剂，使之与被测物质进行反应，再用极谱法测定剩余试剂的量，以差减法计算分析结果。经常采用的化学反应有如下几种。

(1) 硝化反应 在一定的条件下，使被测物质转变为具有电活性的硝基化合物。这类反应适用于烃类化合物，特别是芳香烃，如苯及其衍生物，转化为硝基苯后进行极谱分析。常用的硝化试剂有硝酸和亚硝酸等。

(2) 聚合反应 最常用的是通过聚合反应，使被测化合物与胺、胍或肼等发生聚合反应，成为亚氨基型化合物进行极谱分析。过量试剂不影响测定。

(3) 加成反应 一般是使被测化合物转化为溴代化合物，而具有极谱活性，如在甲醇溶液中，加入溴化钠能使烯类化合物成为二溴代化合物，用于烯类的测定。

(4) 氧化反应 多元醇、氨基醇及羟基酸可氧化成醛类化合物，再进行极谱测定。常用的氧化剂有高碘酸盐、碘酸盐和高锰酸盐等。这类反应，既可以测定氧化产物醛类化合物，亦可测定过量的氧化剂。如测定反应产物。则过量的氧化剂因易于还原而影响测定，应除去。如高碘酸可加亚砷酸盐还原而除去。三价砷或五价砷的存在不影响醛的极谱分析。

(5) 络合反应 有些有机化合物能与金属离子发生络合反应。可以利用生成络合物能发生电极反应，而用极谱法进行测定。也可以利用生成络合物后过量金属离子产生的极谱波来间接测定有机化合物。如利用铜离子和丙二胺能生成络合物，而测定丙二胺。利用镍离子与六次甲基二胺发生络合反应，但其络合物在远负于镍离子的电位还原，而通过测定镍间接测定六次甲基二胺。

三、有机化合物极谱分析的特点

有机化合物极谱分析的基本原理与无机化合物相同。但由于有机化合物所具有的特性，其极谱分析也有自己的特点。

① 大多数有机化合物的极谱波为不可逆波。

② 电活性有机化合物及其电极反应产物，一般均为不带电荷的中性分子。

③ 电极反应的电子变化数一般为偶数。

④ 在有机化合物的电极反应中，一般均有氢离子参与，其半波电位以及极谱波的形状及数目，都与底液的 pH 值有关，因此，常用缓冲溶液作为底液。

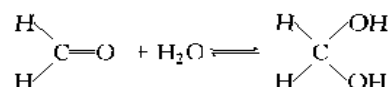
⑤ 许多有机化合物不溶于水，要在有机溶剂（或与水的混合液）中进行极谱分析，常用的有机溶剂有醇类、二氧六环、溶纤剂（含醇基及醚基），冰醋酸、苯-甲醇混合液。近几年来，我们在实验中发现，N,N-二甲基甲酰胺，简称 DMF，是不溶于水的有机化合物进行极谱分析的良好溶剂。是非质子极性高介电常数的有机溶剂，由于溶解能力很强，被称为万能有机溶剂。更可贵的是它能与水和大多数有机溶剂，以及许多无机液体混溶。由于极谱分析是在水溶液中进行。这样不溶于水的有机化合物用 DMF 溶解后，很方便地将其加入到支持电解质中进行极谱分析。

⑥ 产生吸附波。有的有机化合物具有表面活性，能吸附于滴汞电极表面。当有机化合

物浓度较高时，较多的有机化合物吸附于滴汞电极表面，当发生电极反应时，就能观察到明显的极谱波，这就是吸附波。在比吸附波较负电位处出现另一极谱波，是受扩散速度控制的极谱扩散波，其波高与浓度有关。当有机化合物浓度较低时，吸附量小，所得到的极谱波为扩散控制的扩散波，但由于化合物具有吸附性，有时可提高扩散波的灵敏度。

⑦ 动力波。动力波是一类受化学反应速度所控制的极谱波的通称。分为3种：(a) 化学反应前行于电极反应；(b) 化学反应平行于电极反应；(c) 化学反应后行于电极反应。

第一种类型是指反应物不具有电活性，不能发生电极反应产生极谱波，而化学反应的产物，具有电活性，可发生电极反应得到极谱波。这种情况常见于有机化合物的电极过程。如甲醛在水溶液中大部分是以其水合态甲二醇的形式存在，两者具有如下的平衡状态：



其中只有醛态能在电极上还原，而甲醇则是非电活性不能发生电极反应。当甲醛发生电极反应后，浓度降低，破坏化学平衡，使甲二醇继续脱水产生甲醛。电流的大小正比于甲醛的浓度，而甲醛的浓度又与甲二醇的脱水反应速度有关。归根结蒂，电流与脱水的反应速度有关。

第二类情况是被测化合物具有电活性，能发生电极反应得到极谱波，电极反应的产物在未扩散离开滴汞电极表面时，与试液中某一氧化剂发生氧化还原反应（化学反应），又产生电活性化合物，可在电极上进行电极反应，即电极反应和化学反应平行进行。很显然，化学反应的越快，产生的电活性化合物就越多，电流就越大。它能极大地提高极谱分析的灵敏度。这就是所讲的极谱催化波。由于不需要增加任何仪器设备，只要寻找一合适的氧化剂，就能得到一灵敏的极谱分析方法。在极谱催化波的研究方面，我国科学工作者取得了巨大的成绩。

第三类是电极反应产物再进行一化学反应。此类化学反应对极谱分析关系不大。

第三节 环境有机污染物的电化学分析

环境有机污染物很多，已报道用极谱法或溶出伏安法测定有机污染物也不少，既不可能也没有必要全部介绍，仅列出具有代表性的，较典型的有机污染物的极谱分析方法。

一、卤代烃化合物

卤代烃都具有毒性，有的甚至是致癌物、致畸、致突变的化合物，多数属优先控制污染物。

1. 微量溴仿的示波极谱测定^[1]

溴仿在日常生活和生产中被用作消毒剂、镇痛剂、制冷剂 and 溶剂等。其毒性主要为头晕、恶心、呕吐，严重时视力模糊，甚至因脑水肿而抽搐，呼吸中枢抑制。它难溶于水，能与醇醚等任意混合。

溴仿在 0.40 mol/L 乙二胺介质中，于 0.23 V ($V_s \cdot SCE$ ，下同。) 处，在示波极谱仪上可观察到一灵敏的极谱峰。溴仿浓度在 $(1.00 \times 10^{-7}) \sim (2.00 \times 10^{-4})$ mol/L 范围内与峰电流呈线性关系。检测限为 9.00×10^{-8} mol/L。常见阴阳离子不干扰测定。由于溴仿不溶于水，配制溴仿标准溶液时用乙醇溶解。当底液中乙醇含量低于 30% (V/V) 时，对峰电流没有影响。

(1) 主要仪器与试剂 JP-2 型示波极谱仪 (成都仪器厂); 三电极系统, 滴汞电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极。

0.1000 mol/L 溴仿标准储备溶液: 准确吸取 0.87 ml 溴仿, 置于 100 ml 棕色容量瓶中, 用无水乙醇准确稀释至刻度, 临用前再用水逐级稀释至 $(1.00 \times 10^{-2}) \sim (1.00 \times 10^{-6})$ mol/L 的标准溶液。

4.0 mol/L 乙二胺溶液: 取 106.8 ml 乙二胺溶液, 用水稀释至 500 ml, 保存在棕色试剂瓶中, 所用试剂均为分析纯。实验用水为二次重蒸馏水。

(2) 试验方法 分别将一定量的溴仿标准溶液、1.00 ml 4.0 mol/L 乙二胺溶液置 10 ml 容量瓶中, 用水稀至刻度, 摇匀。然后将试液转移至电解池中, 在示波极谱仪上, 从 0.0 ~ 0.50 V 进行阴极化扫描, 读取峰电位 -0.23 V 处一阶导数峰电流。同时做空白试验, 用加入标准法进行定量分析。

(3) 样品测定 该法成功地用于污水和大气中溴仿的测定, 与气相色谱法相对照, 测定结果相一致, 试样加标回收率为 97.1% ~ 104.2%。

2. 单扫描示波极谱法测定水中微量氯仿^[2]

氯仿是一种对人体健康有极大危害的有机污染物。人体短期暴露可导致头痛, 无规则心跳。长期暴露可能导致肝肾受损。氯仿在大鼠及小鼠中已被证明是致癌物。研究表明, 氯仿于体内共价地结合于细胞大分子。目前, 氯仿已被作为职业致癌物而受到控制。

氯仿于 5.0% (V/V) 乙二胺-0.0125 mol/L EDTA 溶液中, 在 -1.68 V 处 (V_s : SCE, 下同。)产生一灵敏的极谱波。氯仿浓度在 $(2.06 \times 10^{-5}) \sim (1.23 \times 10^{-2})$ mol/L 之间, 与峰电流具有线性关系, 相关系数为 0.999, 检测限为 1.03×10^{-5} mol/L。配制标准溶液时使用乙醇, 试验表明, 底液中乙醇的含量低于 60% (V/V) 时, 对峰电流没有影响, 但峰电位随乙醇浓度的增加而负移。当乙醇含量低于 3% 时, 峰电位不变。

(1) 主要仪器及试剂 JP-2 型示波极谱仪 (成都仪器厂)。三电极系统, 滴汞电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极。

2.06×10^{-2} mol/L 氯仿标准溶液: 用移液管吸取 1.00 ml 氯仿于 100 ml 棕色容量液中, 以无水乙醇稀至刻度, 摇匀, 吸取此溶液 6.77 ml 100 ml 棕色容量瓶中, 以无水乙醇稀至刻度, 摇匀, 此溶液即为 2.06×10^{-2} mol/L 氯仿标准溶液。以后根据需要临用前逐级稀释配制所需浓度的标准溶液。

50.0% (V/V) 乙二胺溶液: 取 50.0 ml 乙二胺, 用水稀至 100 ml。0.05 mol/L EDTA 溶液, 用 EDTA 配制。所用试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

(2) 试验方法 于 10 ml 容量瓶中加入一定量的氯仿标准溶液, 1.00 ml 50.0% 乙二胺、2.50 ml 0.05 mol/L EDTA, 用水稀至刻度, 摇匀, 然后将试液转移至电解池中, 于 -1.45 V 起进行阴极化扫描, 于 1.68 V 处读取峰电流, 同时做空白试验。

(3) 样品测定 该方法可直接用于漂白废水中氯仿的测定。加标回收率为 103% ~ 110%。

自来水中氯仿含量很低, 需进行预富集。其方法是将经乙醇浸泡后色谱用的 60 ~ 80 目 GDX-201 担体, 装于一细玻璃柱中, 然后用乙醇淋洗, 再用 3 倍蒸馏水洗。将 1 000.0 ml 自来水流经该富集柱, 用分析纯无水乙醇洗涤, 弃去开始流出的 0.50 ml, 然后收集 3.00 ml 洗出液于电解杯中, 加入底液, 进行极谱测定。回收率为 87.0% ~ 89.0%。

3. 导数示波极谱法测定微量的四氯化碳^[3]

四氯化碳是有特殊芳香甜味的无色液体，易挥发，微溶于水，易溶于醇、醚等溶剂中。四氯化碳是一种强持久性有毒、有害物质，对心脏、肝肾有严重的损害。属于环境优先污染物。

四氯化碳在 1.20 mol/L 乙二胺，0.0025 mol/L EDTA 溶液中，于 -1.70 V 处 (V_s ·SCE，下同) 获得一灵敏的极谱吸附波。四氯化碳浓度在 $(1.00 \times 10^{-5}) \sim (3.00 \times 10^{-3})$ mol/L 范围内与导数峰高有线性关系。相关系数为 0.999，检测限为 6.00×10^{-6} mol/L。

(1) 主要仪器及试剂 JP-2 型示波极谱仪，三电极系统 (成都仪器厂)。

1.00 mol/L 四氯化碳标准溶液：用移液管吸取分析纯四氯化碳 4.82 ml 于 50 ml 棕色容量瓶中，以无水乙醇稀至刻度，摇匀，即为 1.00 mol/L 四氯化碳标准溶液。其他四氯化碳标准溶液，临用前用无水乙醇逐级稀释配制。

4.0 mol/L 乙二胺溶液：用分析纯乙二胺配制。

0.050 mol/L EDTA 溶液，用分析纯 EDTA 配制。

(2) 试验方法 于 10 ml 容量瓶中，加入 3.00 ml 4.0 mol/L 乙二胺、0.50 ml 0.050 mol/L EDTA 溶液，和相应的四氯化碳标准溶液，用水稀释至刻度、摇匀，将试液转入电解池中，在示波极谱仪上，于 -1.50 V 起进行阴极化扫描，读取峰电位 -1.70 V 处的一阶导数峰电流。同时做空白试验。

四氯化碳标准溶液用无水乙醇配制，当底液中乙醇含量在 10% ~ 30% (V/V) 时，对峰电流没有影响，乙醇含量低于 10% 时，由于四氯化碳溶解不好，会使峰电流降低，乙醇含量大于 30% 时，峰电位负移，且峰形不稳定。

(3) 试样分析 用分析纯无水乙醇 10.00 ml 装于多孔玻板吸收管中作吸收液，其吸收效率在 98.3% 以上。在实际大气测定时，同样以无水乙醇作吸收液，采样流量为 0.2 L/min，时间为 10 min，测定人工发生的四氯化碳空气样，加标回收率在 98.2% ~ 103.2% 之间。

二、硝基化合物

来自农药、化工、涂料、军工和制药工业的废水，大都含有硝基化合物。硝基化合物易溶于有机溶剂，难溶于水。硝基化合物具有毒性，能作用于肝、肾，抑制中枢神经，会造成血液中毒，属环境优先污染物。

1. 微分脉冲极谱法测定废水中微量硝基苯化合物^[4]

硝基苯在 0.05 mol/L NH_4Cl —0.029 mol/L NaOH —0.001 mol/L EDTA 底液中，可得到一灵敏的微分脉冲峰电流，峰电位为 0.58 V (V_s ·Ag/AgCl 电极，下同)。硝基苯浓度在 $(1.0 \times 10^{-8}) \sim (1.0 \times 10^{-4})$ mol/L 范围内，与峰电流具有线性关系，检测限可达 1.00×10^{-9} mol/L。

(1) 主要仪器和试剂 174A 型极谱分析仪，303A 型电极，汞电极为阴极，Ag-AgCl 为参比电极，铂电极为辅助电极 (美国，PAR 公司)。

0.1000 mol/L 硝基苯标准贮备液：移取 1.02 ml 色谱纯硝基苯于 100 ml 棕色容量瓶中，加入无水乙醇至刻度，摇匀。临用前，用此标准溶液逐级稀释配制至所需浓度的标准溶液。

0.50 mol/L NH_4Cl ，0.29 mol/L NaOH 和 0.01 mol/L EDTA 溶液分别用分析纯 NH_4Cl 、 NaOH 和 EDTA 配制。

(2) 试验方法 试验的极谱条件：电流范围 (A, mA 或 μA) 0.05 mA；扫描速度 5 mV/s，脉冲高度 50 mV，延迟时间 0.5 s。

分别取 0.50 ml 1 mol/L NH_4Cl 、1.00 ml 0.29 mol/L NaOH 、1.00 ml 0.01 mol/L EDTA 及相应的硝基苯标准溶液，置于 10 ml 容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀，然后转移至电解池中，通高纯氮气 4 min 除氧后以微分脉冲方式，从 $-0.4 \sim -0.7 \text{ V}$ 进行阴极化扫描，并记录微分脉冲极谱图，同时做空白试验，用工作曲线法定量。

硝基苯难溶于水，配制标准溶液时用乙醇溶解，峰电流随乙醇含量的增加而下降。含量在 0.04% ~ 2.4% (V/V) 之间，没有影响。

在同一底液条件下，对硝基苯胺在 -0.67 V 出现一峰电流，浓度在 $(1.0 \times 10^{-7}) \sim (1.00 \times 10^{-4}) \text{ mol/L}$ 范围内与峰电流有线性关系；对硝基甲苯在 -0.59 V 处出现一峰电流，浓度在 $(1.00 \times 10^{-7}) \sim (1.0 \times 10^{-5}) \text{ mol/L}$ 之间与峰电流有线性关系；2,4,6-三硝基甲苯产生四个电流峰，峰电位分别为 -0.33 V 、 -0.45 V 、 -0.49 V 和 -0.68 V ，浓度在 $(1.0 \times 10^{-7}) \sim (1.0 \times 10^{-4}) \text{ mol/L}$ 范围内，与峰电流呈线性关系。当采用小汞滴，扫描速度为 0.5 mV/s ，脉冲高度为 25 mV 的极谱条件时，硝基苯与对硝基苯胺，2,6-二硝基苯胺、2,4,6-三硝基甲苯共存时，均可分别测定它们的浓度。

使用该底液条件，亦可用 JP-2 型示波极谱仪测定硝基苯化合物。只是因参比电极不同，峰电位值不一样。

(3) 水样测定 用该方法分别测定了东湖水和武汉市制药厂氯霉素生产废水中的硝基苯，仅因工业废水中硝基苯浓度很高，需稀释后才能测定。

吸取经膜过滤后一定量的水样，加入底液后即可在极谱仪上测定。水样加标回收率在 90% ~ 108% 之间。

2. 导数示波极谱法测定废水中微量对硝基乙苯^[5]

在化工、制药等军工生产部门所排放的废水中含有对硝基乙苯化合物。如在氯霉素生产过程中排放的废水就含有较高浓度的对硝基乙苯。在 0.015 mol/L 乙二胺， 0.01 mol/L EDTA 底液中，对硝基乙苯产生一灵敏地二阶导数极谱峰，峰电位为 -0.54 V ($V_s \cdot \text{SCE}$ ，下同。) 对硝基乙苯浓度在 $(1.00 \times 10^{-7}) \sim (1.0 \times 10^{-5}) \text{ mol/L}$ 范围内，浓度与峰电流呈线性关系，相关系数为 0.9999，检测限为 $1.00 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。

(1) 主要仪器与试剂 仪器：JP-2 型示波极谱仪，三电极系统（成都仪器厂）。

$1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 对硝基乙苯标准溶液：准确称取由武汉制药厂提供的纯品 0.1512 g ，用 50 ml 分析纯无水乙醇溶解完全后，转入 100 ml 棕色容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。更稀的标准溶液，临用前逐级稀释配制。

0.50 mol/L 乙二胺溶液：吸取 16.70 ml 分析纯乙二胺，用水稀释至 500 ml ，搅拌均匀后，保存于棕色试剂瓶中。

0.05 mol/L EDTA 溶液，用分析纯 EDTA 配制，实验用水为二次重蒸馏水。

(2) 试验方法 分别取一定量的对硝基乙苯标准溶液， 0.30 ml 0.50 mol/L 乙二胺、 2.00 ml 0.05 mol/L EDTA 溶液于 10 ml 容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀，然后将试验转至电解池中，在示波极谱仪上从 -0.20 V 起进行阴极化扫描，读取峰电位 -0.54 V 处的峰电流；同时做空白试验。

对硝基乙苯难溶于水，配制标准溶液时需加入一定量的乙醇。当试液中乙醇含量小于 5% (V/V) 时，对峰电流没有影响，常见的阳离子和阴离子对测定基本没有干扰。当对硝基乙苯浓度为 $5.00 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时，丙酮、甲醛、乙醛和 10 倍的对硝基苯乙酮没有干扰。

(3) 样品测定 用该方法测定了氯霉素生产废水中的对硝基乙苯。因废水中对硝基乙苯

浓度很高,需预先将废水稀释后才能测定,水样加标,回收率在 94%~96%之间,相对标准偏差为 1.43%。

3. 导数示波极谱法测定废水中微量的对硝基苯乙酮^[6]

对硝基苯乙酮存在于氯霉素生产的废水中,此前尚未有用极谱法测定对硝基苯乙酮的报道。对硝基苯乙酮在 0.025 mol/L 乙二胺, 0.010 mol/L EDTA 底液中,在滴汞电极上被还原而产生一波形好、灵敏高的导数极谱峰。峰电位为 -0.35 V ($V_s\cdot\text{SCE}$),对硝基苯乙酮浓度在 $(3.00\times 10^{-8})\sim(1.00\times 10^{-4})\text{ mol/L}$ 范围内,浓度与峰电流呈线性关系,相关系数为 0.9971,检测限为 $3.00\times 10^{-8}\text{ mol/L}$ 。

(1) 主要仪器与试剂 仪器:JP-2 型示波极谱仪,三电极系统(成都仪器厂)。

$1.00\times 10^{-2}\text{ mol/L}$ 对硝基苯乙酮标准溶液:准确称取 0.1651 g 武汉制药厂提供的纯对硝基苯乙酮,用 50 ml 分析纯无水乙醇溶解完全后转入 100 ml 棕色容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀。更稀的标准溶液逐级稀释配制。

0.50 mol/L 乙二胺溶液:吸取 16.70 ml 分析纯乙二胺,用水稀释至 500 ml,搅拌均匀后置于棕色试剂瓶中。

0.050 mol/L EDTA 溶液用分析纯 EDTA 配制。

(2) 试验方法 分别取相应的对硝基苯乙酮标准溶液、0.50 ml 0.50 mol/L 乙二胺、2.00 ml 0.050 mol/L EDTA 溶液于 10 ml 容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀,然后将试液转至电解池中,在示波极谱仪上,从 -0.20 V 起进行阴极化扫描,读取 -0.35 V 峰电位处的导数峰电流,同时做空白试验。

对硝基苯乙酮难溶于水,配标准溶液时用乙醇溶解,当乙醇含量大于 2% (V/V),峰电流降低。乙醇含量少于 1% 时,没有影响。

当对硝基苯乙酮浓度为 $5.00\times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 时,常见阳离子和阴离子对测定没有干扰,甲醛、乙醛、丙酮也没有干扰,10 倍硝基苯也不干扰。

(3) 样品分析 用该方法对氯霉素生产废水中的对硝基苯乙酮进行了测定,取得满意的结果,因废水中对硝基苯乙酮含量较高,需预先适当稀释后,取一定量水样,加入底液后,直接测定。相对标准偏差为 6.0%。水样加标回收率为 98.6%~100.1%。

4. 水中苦味酸的极谱测定^[7]

苦味酸的化学名称为 2,4,6-三硝基苯酚(TNP),用以制造染料、农药等。苦味酸有毒。

苦味酸在 pH 值 4.9 的缓冲液中(0.2 mol/L 磷酸氢二钠与 0.1 mol/L 柠檬酸之比为 1:1),可用于示波极谱法和微分脉冲极谱法测定苦味酸,从 -0.1 V 阴极化扫描至 -0.60 V ,示波极谱峰的电位分别为 -0.22 V 、 -0.33 V 和 -0.43 V ($V_s\cdot\text{SCE}$);微分脉冲极谱峰的峰电位分别为 -0.21 V 、 -0.31 V 、 -0.40 V ($V_s\cdot\text{Ag}/\text{AgCl}$ 电极)。苦味酸浓度在 0.05~2.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 范围内,浓度与峰电流呈线性关系;方法的最低检出浓度为 0.1 mg/ml ,变异系数为 2.1%;水样加标回收率为 95%~104%,该法可用于水及废水中苦味酸的测定。

(1) 主要仪器与试剂 仪器:MP-1 型溶出分析仪,三电极系统(山东电讯七厂);PAR384 型极谱分析仪(滴汞电极为指示电极,铂电极为辅助电极,银/氯化银为参比电极)(美国 PAR 公司)。

苦味酸标准贮备溶液:称取 0.1000 g 经低温干燥的苦味酸,用少量丙酮溶解后,以水稀释至 1000 ml,其浓度为 100.0 mg/ml ,使用前逐级稀释。

缓冲溶液:0.4 mol/L 磷酸氢二钠水溶液与 0.2 mol/L 柠檬酸水溶液 (1+1),使用前配

制或低温短期保存。

(2) 操作步骤 移取适量水样于含 5 ml 缓冲溶液的 10 ml 比色管中, 以水稀至标线, 摇匀后倾入电解杯中, 将电解杯置于仪器电解杯座上, 从 0.1 V 阴极扫描至 -0.6 V, 记录苦味酸峰高, 用标准加入法求出样品中苦味酸的含量。

除铅和硝基酚化合物外, 一些常见的金属离子、二硝基酚、三硝基甲苯、硝基甲苯、环三亚甲基三硝胺等不干扰苦味酸的测定。铅等的干扰, 可根据干扰物质的情况选择苦味酸任一峰进行测定, 以排除干扰, 也可按上述条件测定苦味酸的峰值后, 向样品中加入氢氧化钠, 使苦味酸分解后, 再测定一次峰高值, 两测定之差为苦味酸的峰高。

三、酚类化合物

1. 苯酚的极谱分析^[8]

苯酚广泛用于塑料、染料和农药的合成, 很多化工生产废水中含有苯酚, 是各国有毒化学品优先控制的一种。苯酚不能直接在电极上发生还原反应得到极谱电流, 而是预先进行衍生化反应得到具有电活性的产物, 再进行极谱分析。在亚硝酸钠的催化作用下, 苯酚与硝酸反应得到硝化产物, 该物质在碱性介质中, 于 -0.23 V ($V_s \cdot SCE$) 处产生一不可逆极谱波, 可用于水中苯酚的测定。

(1) 主要仪器与试剂 仪器: JP-2 型示波极谱仪, 三电极系统 (成都仪器厂)。

苯酚标准溶液: 准确称取由分析纯重新蒸馏得的苯酚 0.94410 g, 置于 1000 ml 容量瓶中, 用水准确稀至刻度, 摇匀, 即得浓度为 1.00×10^{-2} mol/L 标准溶液, 其他标准溶液, 临用前再由此逐级稀释配制。

1.0 mol/L 亚硝酸钠溶液: 称取 69 g 分析纯亚硝酸钠, 溶于 1000 ml 水中; 40% (V/V) 硝酸溶液: 取 40 ml 优级纯浓硝酸, 加入 60 ml 水, 摇匀; 2.0 mol/L 碳酸钠溶液: 称取 212 g 分析纯碳酸钠, 溶于 1000 ml 水中; 实验用水为二次蒸馏水。

(2) 试验方法 取一定量的苯酚标准溶液于 10 ml 容量瓶中, 依次加入 0.60 ml 1.0 mol/L $NaNO_2$ 、0.80 ml 40% HNO_3 、3.6 ml 2.0 mol/L Na_2CO_3 , 用水稀至刻度, 摇匀。室温下放置 20 min 以后, 将该试液转入电解池中, 从 0.0 V 起扫描, 于 -0.23 V ($V_s \cdot SCE$, 下同) 处读取一阶导数极谱峰电流 I_p 。苯酚浓度在 $(1.0 \times 10^{-7}) \sim (5.0 \times 10^{-4})$ mol/L 范围内, 与一阶导数峰电流呈良好的线性关系。相关系数为 0.999。检测限为 3.00×10^{-8} mol/L。

当苯酚浓度为 1.0×10^{-5} mol/L 时, 一些常见的阳离子和阴离子不干扰测定; 10 倍的硝基苯、11 倍的苯胺也不干扰测定。

(3) 样品测定 用该方法测定味精废水中的苯酚并与光度法对照, 结果满意。水样加标回收率在 87.6% ~ 102.3% 之间。

2. 导数示波极谱法测定微量五氯酚^[9]

五氯酚是一种毒性较强的化合物, 是有毒化学品优先控制的一种。常用于水稻除草剂和木材防腐剂中。五氯酚几乎不溶于水, 能溶于乙醇、乙醚等溶剂中, 能溶于稀碱, 而得其钠盐。

五氯酚在含有 2.57 mol/L 乙醇-0.025 mol/L $NH_3 \cdot NH_4Cl$ -0.005 mol/L EDTA 的底液中, 在示波极谱仪上可观察到一波形好、灵敏的一阶导数吸附波。峰电位为 -0.15 V ($V_s \cdot SCE$, 下同)。

(1) 主要仪器与试剂 仪器: JP-2 型示波极谱仪, 三电极系统 (成都仪器厂)。

1.00×10^{-2} mol/L 五氯酚标准溶液: 准确称取 0.2663 g 色谱纯的五氯酚, 置于 50 ml

烧杯中，加入少量无水乙醇，溶解完全后转入 100 ml 棕色容量瓶中，用分析纯无水乙醇稀至刻度，摇匀。

0.5 mol/L $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液：称取分析纯 2.7 g NH_4Cl ，置于 100 ml 烧杯中，加适量二次蒸馏水，待溶解完全后，加入 2.0 ml 分析纯氨水，最后用水稀至 100 ml。

0.05 mol/L EDTA 溶液，用分析纯 EDTA 配制。实验用水为二次蒸馏水。

(2) 方法试验 试验时，取 1.00 ml 1.00×10^{-3} mol/L 的五氯酚标准溶液于 10 ml 容量瓶中，加 1.50 ml 无水乙醇，1.00 ml 0.05 mol/L EDTA 溶液，0.50 ml 0.5 mol/L $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液，用水稀至刻度摇匀，转至电解池中，在示波极谱仪上从 0.0 V 起扫描，读取 -0.15 V 处的一阶导数峰高，同时作空白试验。五氯酚浓度在 $(2.00 \times 10^{-5}) \sim (2.00 \times 10^{-4})$ mol/L 范围内，与峰电流有线性关系，相关系数为 0.994，检测限为 2.00×10^{-5} mol/L。

当五氯酚浓度为 1.00×10^{-4} mol/L 时， Hg^{2+} 可存在 50 倍、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 存在 10 倍，苯酚可存在 1 倍而不干扰测定。但硝基苯在 -0.10 V 处也产生极谱峰电流，当硝基苯大于五氯酚 1 倍时，则产生前波干扰。

乙醇用量在 1.30~1.50 ml 之间 (10 ml 体积)，峰电流基本不变；再增加用量，峰电流稍有下降，实验选用乙醇用量为 1.50 ml，计算其浓度为 2.57 mol/L。

(3) 水样分析 用该方法测定用自来水、东湖水配制的人工水样，并用光度法进行对照测定，测定结果基本一致。

3. 废水中对硝基苯酚的极谱测定法^[10]

对硝基苯酚中的硝基可在滴汞电极上发生电极反应，可用极谱法直接进行测定。当对硝基苯酚在 0.01 mol/L 乙二胺 0.05 mol/L NH_4Cl 介质中，在示波极谱仪上，可获得一波形好的导数极谱波。

(1) 主要仪器和试剂 仪器：JP-2 型示波极谱仪，三电极系统 (成都仪器厂)。

1.00×10^{-2} 对硝基苯酚标准溶液：准确称取 0.139 1 g 分析纯对硝基苯酚置于 50 ml 烧杯中，用水溶解后，定量转入 100 ml 容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀，置冰箱中保存。使用时用水逐级稀释成所需浓度，1 mol/L 氯化铵溶液，0.10 mol/L 的乙二胺溶液，分别用其分析纯试剂配制。实验用水为二次蒸馏水。

(2) 试验方法 试验时，取 1.00 ml 的 1.00×10^{-5} mol/L 对硝基苯酚标准溶液于 10 ml 容量瓶中，依次加入 1.00 ml 的 0.1 mol/L 乙二胺和 0.50 ml 的 1.0 mol/L NH_4Cl 溶液，用水稀至刻度，摇匀，将试液转入电解池，在 -0.30~-0.80 V 范围内进行阴极化扫描，读取 -0.55 V ($\text{Vs}\cdot\text{SEC}$) 峰电位处的二阶导数峰电流。对硝基苯酚浓度在 $(1.00 \times 10^{-7}) \sim (5.00 \times 10^{-4})$ mol/L 范围内，与峰电流呈良好的线性关系，相关系数为 0.995。检测限为 8.00×10^{-8} mol/L。

当对硝基苯酚的浓度为 1.00×10^{-6} mol/L 时，一般阳离子、阴离子没有干扰，10 倍的间硝基苯酚，5 倍的邻硝基苯酚、苯胺、1 倍的对硝基乙苯不干扰测定。等量的硝基苯、苦味酸等不干扰。

(3) 水样分析 用该方法测定废水中的对硝基苯酚，加标回收率在 98.2%~101.8% 之间，相对标准偏差为 0.83%。

四、醛类化合物

醛类化合物含有电活性官能团羰基，可发生电极反应，可直接用极谱测定。但有时为了提高分析方法的灵敏度，在一定实验条件下同联氨反应生成腙后，再进行极谱测定。

1. 甲醛的极谱测定^[11]

甲醛在 0.02 mol/L 醋酸、0.2 mol/L 醋酸铵和 0.15% (V/V) 乙酰丙酮中, 于 70 ℃ 恒温水浴中加热 10 min, 甲醛与试剂的反应产物, 在单扫描示波极谱仪上产生一个灵敏的吸附波, 峰电位为 -0.96 V ($V_s \cdot SCE$, 下同); 在 0.002 ~ 1.0 $\mu g/ml$ 的范围内, 峰电流与甲醛浓度呈线性关系, 6 次测定结果的相对标准偏差小于 5.0%。检测下限为 0.002 $\mu g/ml$ 。

(1) 主要仪器与试剂 仪器: JP-2 型示波极谱仪, 三电极系统 (成都仪器厂)。

甲醛标准溶液: 按中国预防医学科学院环境卫生监测所, 《环境空气质量监测检验方法》中的方法配制, 然后用碘量法标定, 临用时按需要稀释; 1.5% (V/V) 乙酰丙酮溶液 (乙酰丙酮应新蒸馏); 醋酸-醋酸铵缓冲溶液; 取冰醋酸 5.7 ml, 醋酸铵 77.08 g, 用水稀释至 500 ml, 实验中所用水为重蒸水, 试剂均为分析纯。

(2) 实验方法 于 10 ml 带塞比色管内, 加入乙酰丙酮溶液和醋酸-醋酸铵缓冲溶液各 1.0 ml, 加入一定甲醛标准溶液, 用重蒸水稀释至刻度, 混匀。放入 70 ℃ 恒温水浴中加热 10 min, 立即用水冷至室温, 取部分试液于电解杯中, 在示波极谱仪上, 置入三电系统, 阴极化扫描, 原点电位为 -0.76 V, 在 -0.96 V 处测定二阶导数峰高值。

(3) 分析应用 用内装 5 ml 重蒸馏水的大型气泡吸收管以 0.5 L/min 流速采集室内空气 30 min, 记录采样现场的气温、气压。采样后将吸收液转入 10 ml 带塞比色管中, 按试验方法进行测定, 平行样品间的偏差在 4.4% ~ 12.8% 之间。

2. 微分脉冲阴极溶出伏安法同时测定大气中的甲醛和乙醛^[12]

甲醛和乙醛在中性的 0.025 mol/L 硫酸联氨和 0.005 mol/L EDTA 底液中, 在微分脉冲极谱仪上, 用阴极溶出伏安法得到两个峰电流。其峰电位分别为 -0.91 V 和 -1.04 V (相对于银-氯化银电极, 下同), 浓度在 $(0.010 \sim 9.00) \times 10^{-6}$ 范围内, 与峰电流呈线性关系, 其检测下限均为 0.010×10^{-6} 。

(1) 主要仪器与试剂 仪器: 174A 型极谱分析仪, 303A 型静汞电极 (汞电极为工作电极, 铂电极为辅助电极, 银-氯化银电极为参比电极) (美国, PAR 公司)。

甲醛标准贮备液: 取 12.5 ml 分析纯甲醛溶液置于 500 ml 棕色试剂瓶中, 加水稀释到 500 ml, 摇匀。此溶液甲醛浓度约为 10000 mg/L。然后用碘量法标定 (以后每月标定 1 次), 由此标准贮备液逐级稀释配制 100.00 mg/L、10.00 mg/L、1.00 mg/L 的标准溶液 (临用前配制)。

乙醛标准贮备溶液: 取 12.0 ml 分析纯乙醛溶液, 置于 500 ml 棕色试剂瓶中, 用水稀释至 500 ml, 摇匀, 此溶液浓度约为 10000 mg/L。然后用碘量法标定 (以后每月标定 1 次)。由此标准贮备液逐级稀释配制 100.00 mg/L、10.00 mg/L 和 1.00 mg/L 的标准溶液 (临用前配制)。

0.25 mol/L 硫酸联氨溶液 (pH 值约 7): 称取分析纯硫酸联氨 8.1 g, 置于 250 ml 烧杯中, 加适量二次蒸馏水, 待完全溶解后, 用 50% (W/V) NaOH 溶液调节 pH 值为 7, 最后用水稀至 250 ml, 转移至棕色试剂瓶中。

0.05 mol/L EDTA 溶液, 用分析纯 EDTA 配制; 实验用水二次蒸馏水。

(2) 试验方法 取 0.25 mol/L 硫酸联氨、0.05 mol/L EDTA 溶液各 1.00 ml, 10.0×10^{-6} 甲醛和乙醛标准溶液各 0.50 ml, 置于 10 ml 烧杯中, 用二次蒸馏水稀释至 10.00 ml, 通入高纯氮气 2 min, 在微分脉冲极谱仪上, 用悬汞电极为工作电极、银-氯化银电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 从 -0.65 V 起扫描, 记录极谱图, 所选择极谱条件为: 电流范围

(A) 为 0.02 mA; 扫描速度 (v) 为 10 mV/s; 脉冲高度 (ΔE) 为 25 mV; 汞滴为中汞滴。同时做空白试验。微分脉冲极谱图如图 7-1 所示。

当甲醛和乙醛浓度均为 1.00×10^{-6} 时, 可允许 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、丙酮存在 1 倍而不干扰, 其他一些阳离子和阴离子基本不干扰。

(3) 大气中甲醛与乙醛的测定 用该方法测定了大气中的甲醛和乙醛的浓度, 吸收液可用蒸馏水或底液, 采样气样流量不应大于 0.50 L/min。曾用该法连续进行 8 天的采样试验, 甲醛、乙醛加标回收率分别为: 90.1% ~ 104.2%; 90.6% ~ 101.4%。测定结果满意。

3. 苯甲醛的测定^[13]

苯甲醛广泛应用于食品、香料、染料工业的生产过程中, 含有苯甲醛的废水将污染环境, 它是被优先控制的一种有毒化学品。

苯甲醛与硫酸联氨在酸性介质中发生反应, 其产物在 0.003 mol/L 邻苯二甲酸氢钾、-0.003 mol/L 盐酸、-0.025 mol/L 硫酸联氨、0.17 mol/L 乙醇的底液中, 可在导数示波极谱仪上, 观察到一灵敏的吸附还原波。峰电位为 -0.76 V ($V_s \cdot \text{SCE}$)。苯甲醛浓度在 $(1.0 \times 10^{-7}) \sim (2.0 \times 10^{-5})$ mol/L 范围内, 与导数峰高呈线性关系, 相关系数为 0.998 5, 检测下限为 1.0×10^{-7} mol/L。

(1) 主要仪器与试剂 仪器: JP-2 型示波极谱仪, 三电极系统 (成都仪器厂)。

0.1000 mol/L 苯甲醛标准溶液: 准确吸取 1.05 ml 分析纯苯甲醛, 置于 100 ml 棕色容量瓶中, 加入 20 ml 无水乙醇, 用水稀至刻度, 摇匀。其他浓度标准溶液, 由此标准溶液逐级稀释配制。

0.25 mol/L 硫酸联氨溶液 (pH 值约 7): 称取分析纯硫酸联氨 8.1 g, 加适量水溶解后, 用 50% (m/V) NaOH 溶液调节 pH 值为 7, 然后用水稀至 250 ml。实验用水为二次蒸馏水。

(2) 试验方法 取一定量的苯甲醛标准溶液于 10 ml 容量瓶中, 加入 1.00 ml 0.25 mol/L 硫酸联氨溶液, 1.50 ml 0.02 mol/L (1:1) 邻苯二甲酸氢钾-盐酸缓冲液, 用水稀刻度, 摇匀。将试液转入电解池, 在 -0.50 ~ -1.00 V 范围内进行阴极化扫描, 在峰电位 -0.76 V 处读取导数峰电流, 同时做空白试验。

由于苯甲醛难溶于水, 配制标准溶液时, 加入了乙醇, 当乙醇浓度在 0 ~ 0.34 mol/L 范围内, 峰电流基本不变。0.5 倍的 Fe^{3+} 及至少 10 倍的甲醛、乙醛、丙酮和一些阳离子、阴离子不干扰测定。极谱电流的产生, 首先是苯甲醛与硫酸联氨在酸性介质中反应生成具有电活性的腙, 腙吸附于汞电极表面, 当电位扫描至腙的还原电位时, 即被还原得到阴极峰电流。

(3) 样品分析 用该方法测定了香水、香精及污水中苯甲醛。取一定量的试样, 按分析方法加入底液后直接测定。加标回收率在 99.5% ~ 101.8% 之间, 结果满意。

4. 苯甲醛的测定^[14]

苯甲醛在 8.0×10^{-2} mol/L KH_2PO_4 - NaOH (pH 值 8.0 ± 0.2) 2.5×10^{-2} mol/L 联氨 - 3.5×10^{-2} mol/L $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 底液中, 产生灵敏的极谱催化波, 极谱催化波峰电流与苯甲醛浓度在 $(1.0 \times 10^{-7}) \sim (6.2 \times 10^{-8})$ mol/L 范围内呈线性关系, 相关系数为 0.998。苯甲醛的检出浓度为 1.0×10^{-9} mol/L。

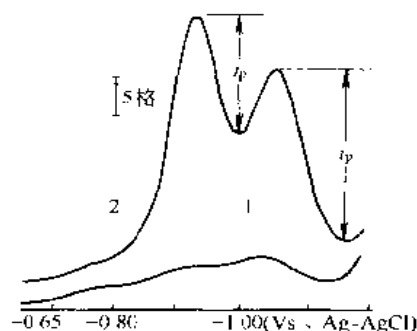


图 7-1 甲醛、乙醛微分脉冲极谱图

1—空白溶液极谱图;

2—甲醛、乙醛极谱图

浓度各为 0.50×10^{-6} ;

$A = 0.02 \text{ mA}$; $\Delta E = 25 \text{ mV}$

$V = 10 \text{ mV/s}$; 中汞滴

(1) 主要仪器及试剂 仪器: JP-2 型示波极谱仪 (成都仪器厂), 三电极系统: 滴汞电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极。

0.1 mol/L 苯甲醛标准贮备溶液; 1.0×10^{-3} mol/L 苯甲醛标准工作溶液; 0.25 mol/L 盐酸联氨溶液 (pH 约 7); 0.3 mol/L $K_2S_2O_8$ 溶液。所用试剂均为分析纯。所用水为二次蒸馏水。

(2) 实验方法 分别取一系列 1.0×10^{-6} mol/L 苯甲醛标准工作溶液于 25 ml 容量瓶中, 依次加入 9.7 ml KH_2PO_4 -NaOH 缓冲溶液 (pH 约 8.0) (0.2 mol/L KH_2PO_4 溶液和 0.2 mol/L NaOH 溶液按 1:0.94 混合)、2.5 ml 0.25 mol/L 盐酸联氨溶液和 3.5 ml 0.25 mol/L $K_2S_2O_8$ 溶液, 用水稀至刻度, 摇匀, 在 JP-2 型示波极谱仪上, 起始电位为 -1.00 V, 阴极化扫描, 测量苯甲醛衍生物苯甲醛腙极谱催化波 (峰电位 $E_p = -1.22$ V, $V_s \cdot SCE$, 下同) 的二阶导数峰电流。

苯甲醛浓度为 4.0×10^{-9} mol/L 时, 0.5 倍的 Fe^{3+} 、10 倍的 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、甲醛, 100 倍以上的乙醛等常见阳离子和阴离子不干扰测定。

(3) 样品测定 取生活污水试样 0.2 ml, 用水定量至 100 ml, 作为待测溶液, 分取部分溶液, 按实验方法测定, 根据校准曲线求得试样中苯甲醛含量, 苯甲醛平均含量为 3.27×10^{-6} mol/L。相对标准偏差为 0.05%。回收率为 98.2%~99.2%。

5. 导数示波极谱法测定农药中的三氯乙醛^[15]

三氯乙醛不仅对人体健康有危害, 而且对一些农作物的正常生长也有影响, 如小麦等。三氯乙醛进入环境一般是随某些农药厂的废水或使用含有三氯乙醛的农药。

三氯乙醛在 0.010 mol/L NH_4Cl - 5.00×10^{-4} mol/L EDTA- 2.00×10^{-6} mol/L 四乙基溴化铵的底液中, 于滴汞电极上产生一灵敏的二阶导数峰电流, 峰电位为 -1.55 V ($V_s \cdot SCE$, 下同)。三氯乙醛浓度在 $(3.00 \times 10^{-7}) \sim (1.00 \times 10^{-3})$ mol/L 范围内, 与峰电流呈线性关系, 相关系数为 0.9961, 检测限为 3.00×10^{-7} mol/L。

(1) 主要仪器与试剂 仪器: JP-2 型示波极谱仪, 三电极系统 (成都仪器厂)。

0.10 mol/L 三氯乙醛标准贮备溶液: 称取 8.770 g 分析纯水合三氯乙醛, 置 100 ml 烧杯中, 用蒸馏水溶解后, 定量转移至 500 ml 容量瓶中, 用水稀至刻度, 摇匀。然后按药典中所述方法标定。由此标准贮备液逐级稀释配制 $(3.00 \times 10^{-2}) \sim (1.00 \times 10^{-5})$ mol/L 不同浓度的标准溶液。

0.010 mol/L NH_4Cl 溶液, 0.01 mol/L EDTA 溶液和 2.0×10^{-5} mol/L 四乙基溴化铵溶液, 分别用相应的分析纯试剂配制。实验用水为二次蒸馏水。

(2) 试验方法 将适量的三氯乙醛标准溶液、1.00 ml 0.10 mol/L NH_4Cl 溶液、0.50 ml 0.010 mol/L EDTA 溶液和 1.00×10^{-5} mol/L 的四乙基溴化铵溶液置于 10 ml 烧杯中, 用水准确稀释至 10 ml, 从 -1.30 V 起进行阴极化扫描, 在 JP-2 型示波极谱仪上读取 -1.55 V ($V_s \cdot SCE$) 处的二阶导数峰电流。同时做空白试验。

当三氯乙醛的浓度为 1.00×10^{-5} mol/L 时, Pb^{2+} 只能存在 0.3×10^{-6} , 其他离子可允许存在较高的浓度。

(3) 样品测定 用该方法测定敌百虫中的三氯乙醛, 先取一定量的敌百虫农药配制成试液, 然后取该试液按试验方法测定, 5 次平均值为 0.26%, 相对标准偏差为 3.26%, 加标回收率为 95.3%~96.6%, 结果满意。

6. 丙烯醛的极谱法测定^[16]

丙烯醛是一种无色并带有窒息性气味的液体。它比饱和醛的毒性和刺激性大得多。被列为优先监测污染物。

丙烯醛在 0.08 mol/L 醋酸-醋酸钠-0.0125 mol/L 硫酸联氨底液中, 在示波极谱仪可观察到一波形好、灵敏的二阶导数极谱波。丙烯醛浓度在 $(1.00 \times 10^{-7}) \sim (1.00 \times 10^{-4})$ mol/L 范围内, 与峰电流呈线性关系。相关系数为 0.9985, 检测限为 5.0×10^{-8} mol/L。峰电位为 -0.67 V ($V_s \cdot SCE$, 下同)。

(1) 主要仪器和试剂 仪器: JP-2 型示波极谱仪, 三电极系统 (成都仪器厂)。

丙烯醛标准溶液: 用分析纯丙烯醛按常规方法配制 0.100 mol/L 的标准贮备液。由此逐级稀释配制所需浓度的标准溶液。

0.25 mol/L 硫酸联氨溶液用分析试剂配制, 配制时溶液用 50% (W/V) 的 NaOH 调整 pH 值为 7。1.0 mol/L 醋酸-醋酸钠缓冲液用分析纯试剂配制。实验用水为二次蒸馏水。

(2) 试验方法 将一定浓度的丙烯醛标准溶液置于 10 ml 容量瓶中, 再加入 0.80 ml 1.0 mol/L 醋酸-醋酸钠缓冲液, 0.50 ml 0.25 mol/L 的硫酸联氨溶液, 用水稀至刻度, 摇匀, 然后转移至电解池中, 在 $-0.50 \sim -1.0$ V 范围内进行阴极化扫描。读取 -0.67 V ($V_s \cdot SCE$) 处二阶导数的峰电流。

当丙烯醛的浓度为 1.00×10^{-5} mol/L 时, 至少可存在 5 倍以上的 Zn^{2+} 等阳离子和阴离子、丙酮、丙烯腈、苯酚等存在而不干扰。1 倍的香草醛、乙醛不干扰。

(3) 水样分析 用该方法测定了有机合成厂排放的废水及东湖水, 并用分光光度法进行对照试验, 加标回收率在 89.0% ~ 98.4% 之间, 两种方法的测定结果一致。

五、胺类化合物

1. 示差脉冲伏安法测定联苯胺类化合物^[17]

联苯胺及其衍生物为环境中致癌污染物质。

联苯胺、邻甲联苯胺、盐酸联苯胺, 在 0.1 mol/L $NaClO_4$ 底液中, 它们均在 $+0.60$ V ($V_s \cdot Ag-AgCl$ 电极) 处, 产生一灵敏的阳极氧化峰, 可用示差脉冲阳极伏安法在玻碳电极上测定联苯胺、邻甲联苯胺、盐酸联苯胺。在 $(2 \times 10^{-5}) \sim (1 \times 10^{-3})$ mol/L 浓度范围内, 峰高与浓度成线性关系, 检测限为 1×10^{-5} mol/L。

(1) 主要仪器与试剂

① 仪器: F-78 型脉冲极谱仪, 123-204 型 X-Y 函数记录仪, 玻碳工作电极, $Ag-AgCl$ 参比电极, 铂辅助电极。

② 联苯胺、邻甲联苯胺及盐酸联苯胺贮备溶液: 分别称取 0.0921 g 联苯胺、0.1061 g 邻甲联苯胺及 0.1286 g 盐酸联苯胺, 分置于 3 个不同的 50 ml 烧杯中, 加入 10 ml 1 mol/L HCl 溶解, 然后分别移入 3 个 100 ml 容量瓶中, 用 1 mol/L HCl 定容至刻度配成 5×10^{-3} mol/L 的贮备液, 摇匀。

0.1 mol/L $NaClO_4$ 溶液: 准确称取 3.1525 g $NaClO_4 \cdot H_2O$ 于 50 ml 烧杯中, 用二次水溶解, 移入 250 ml 容量瓶中, 用二次水稀至刻度, 摇匀。实验用水为二次蒸馏水。

(2) 分析操作 电极预处理: 在 0.2 mol/L NaOH 水溶液中, 用 CQ50 型超声波清洗器处理玻碳电极 30 s, 用蒸馏水冲洗干净, 待用。

工作曲线的绘制: 分别准确移取 5.0 ml、2.5 ml、1.0 ml、0.50 ml、0.25 ml 及 0.10 ml 上述贮备液于 6 个不同的 25 ml 容量瓶中, 用 0.1 mol/L $NaClO_4$ 溶液稀释至刻度, 摇匀后倒入 25 ml 烧杯中, 放入预处理后的电极及另外两个电极, 调节极谱仪使初始电位为 0.0 V,

扫描速度为 10 mV/s, 脉冲振幅为 10 mV, 脉冲间隔为 0.5 s, 记录伏安曲线。每次测定后用蒸馏水冲洗电极, 不必重新处理。

(3) 水样测定 准确移取经过滤后的水样 10 ml 于 25 ml 容量瓶中, 用 0.1 mol/L NaClO_4 水溶液定容至刻度, 摇后倒入电解杯中测定, 操作同上。

用该方法测定废水中联苯胺类物质, 其浓度在 $(2.00 \times 10^{-4}) \sim (3.75 \times 10^{-4})$ mol/L 范围内时, 其标准偏差在 $\pm 0.185 \sim \pm 0.275$ 范围内, 结果满意, 而且操作简便。

2. 微量一乙胺示波极谱测定^[18]

一乙胺广泛用于制造药品、染料、硫化剂和杀菌剂等, 是一种有毒有害物质。

一乙胺在碱性介质中和对硝基苯胺重氮盐反应生成一偶氮化合物。该偶氮化合物在碱性介质中产生一灵敏极谱波, 其峰电位为 $-1.42 \text{ V (Vs} \cdot \text{SCE)}$, 一乙胺浓度在 $0.10 \sim 10.0 \mu\text{g/ml}$ 范围内与峰高呈良好的线性关系。检测限为 $0.01 \mu\text{g/ml}$ 。

(1) 主要仪器与试剂

① 仪器: JP3-1 型示波极谱仪; MCP-1 型微机化极谱仪 (山东电讯七厂); 三电极系统; 扫描电压: $-1.05 \sim -1.65 \text{ V}$ 。

② 一乙胺标准溶液: 按常规配制成 1 mg/ml 的贮备液, 临用时按要求用 1 mol/L 盐酸稀释至一定浓度的工作液; 对硝基苯胺重氮盐: 预先冷却至 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 的对硝基苯胺和亚硝酸钠按 5:1 混合; 缓冲液: 8.2% 磷酸二氢钾- 3.2% 硼砂- 2.5% 氢氧化钠; 盐酸: 0.01 mol/L ; 亚硝酸钠: 0.5% ; 对硝基苯胺: 0.1% ; 用 1 mol/L 盐酸配制; 氢氧化钠 5 mol/L 。

(2) 试验方法 取 $2.0 \mu\text{g}$ 一乙胺于 25 ml 烧杯中, 加 0.01 mol/L 盐酸至 5.0 ml , 加缓冲液 2.0 ml , 加对硝基苯胺重氮盐 0.50 ml , 均匀, 放置 30 min , 加 5 mol/L 氢氧化钠 0.5 ml , 摇匀, 5 min 后于极谱仪上测定, 记录 -1.42 V 处波高。

当含有 $0.2 \mu\text{g/ml}$ 一乙胺溶液中, 50 倍的二甲胺、三甲胺、二乙胺、4 倍苯胺及常见阳离子和阴离子不干扰测定。但 1 倍一甲胺干扰测定。

(3) 样品分析

① 空气样品: 将 0.01 mol/L 盐酸 5.0 ml 加入大型气泡吸收管 (0.5 L/min) 中, 大气采气 5 L , 车间空气采气 1 L 。取样品液 2.5 ml 转入 25 ml 烧杯中, 补加 0.01 mol/L 盐酸至 5.0 ml , 以下同试验方法。

② 水样: 取水样 5.0 ml , 以下同实验方法。

空气测定回收率 $92\% \sim 102\%$; 水样测定 $97\% \sim 102\%$, 与比色法对照测定结果接近。

3. 苯胺极谱测定方法^[19]

苯胺广泛用于染料和药物的合成, 苯胺对人体健康有危害并可致癌。是有毒化学品优先控制的一种。苯胺不能直接发生电极还原反应而用极谱法测定, 一般需通过衍生化反应。

苯胺在酸性介质中与亚硝酸钠反应生成重氮盐, 其盐与亚硫酸钠、甲醛的反应产物可产生一波形好、灵敏的二阶导数极谱峰电流。峰电位为 $-0.72 \text{ V (Vs} \cdot \text{SCE)}$, 苯胺浓度在 $(1.0 \times 10^{-7}) \sim (5.00 \times 10^{-4}) \text{ mol/L}$ 范围内, 与峰电流呈线性关系, 相关系数为 0.995。检测限为 $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 。

(1) 主要仪器和试剂

① 仪器: JP-2 型示波极谱仪, 三电极系统 (成都仪器厂)。

② 试剂: 苯胺标准溶液: 于 25 ml 棕色容量瓶中, 加入 10 ml 0.1 mol/L 的盐酸溶液, 准确称量 (精确至 0.0001 g) 后滴入 3~5 滴新蒸馏的苯胺, 再准确称量, 然后用 0.1 mol/L

的盐酸稀释至刻度，摇匀，置于冰箱中保存，使用时用水逐级稀释成 1.00×10^{-3} mol/L、 1.00×10^{-4} mol/L、 1.00×10^{-5} mol/L 的苯胺标准溶液，0.004 mol/L 盐酸溶液；10 mol/L 亚硝酸钠溶液；0.025 mol/L 亚硫酸钠溶液；0.010 mol/L 甲醛溶液。所用试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

(2) 试验方法 取 1.00 ml 苯胺标准溶液于 10 ml 容量瓶中，依次加入 0.80 ml 0.0040 mol/L 的盐酸溶液、3.40 ml 10 mol/L 的亚硝酸钠溶液，摇匀，2 min 后再加入 1.00 ml，0.025 mol/L 亚硫酸钠溶液、1.00 ml，0.010 mol/L 甲醛溶液，用水稀至刻度，摇匀。将试液转至电解池，在 $-0.40 \sim -0.90$ V 范围内进行阴极化扫描，读取 -0.72 V 处的二阶导数峰电流。并做空白试验。

当苯胺浓度为 1.00×10^{-6} mol/L 时，仅允许存在 1 倍的 Cu^{2+} 及硝基苯，其他的常见阳离子及阴离子可存在 10 倍以上。

(3) 样品分析 用该法测定稀释 1000 倍后的染料废水中的苯胺，其回收率为 98.00% ~ 102% 之间。测定结果满意。

4. 苯胺极谱测定方法^[20]

苯胺在含有 0.2 mol/L 乙酸-0.2 mol/L 乙酸钠-0.0015 mol/L 水杨醛的底液中，在示波极谱仪上可观察到一波形好、灵敏的导数吸附波。苯胺浓度在 $(3.00 \times 10^{-6}) \sim (1.00 \times 10^{-4})$ mol/L 范围内与峰电流呈良好的线性关系，相关系数为 0.9967，检测下限为 2.00×10^{-6} mol/L。

(1) 主要仪器与试剂

① 仪器：JP—2 型示波极谱仪，三电极系统（成都仪器厂）。

② 主要试剂：苯胺标准溶液：于 25 ml 棕色容量瓶中加入 10 ml 0.1 mol/L 的盐酸溶液，准确称量（精确至 0.0001 g），滴入 3 ~ 5 滴刚蒸馏过的苯胺，再准确称量，然后用 0.10 mol/L 盐酸稀至刻度，摇匀，置冰箱中保存，用时逐级用水稀释成 1.00×10^{-3} mol/L、 1.00×10^{-4} mol/L 的苯胺标准溶液。0.01 mol/L 水杨醛溶液：5.26 ml 水杨醛溶于 500 ml 水中，所用试剂均为分析纯，实验用水为二次蒸馏水。

(2) 试验方法 取一定量的苯胺标准溶液于 10 ml 容量瓶中，加入 1.50 ml，0.01 mol/L 水杨醛溶液，2.00 ml 1.0 mol/L 1:1 乙酸-乙酸钠缓冲溶液，用水稀至刻度，摇匀，将试液转入电解池，在 $-0.30 \sim -0.80$ V 范围内进行阴极化扫描，读取 -0.525 V 处的导数峰电流。

当苯胺浓度为 1.00×10^{-5} mol/L 时，只允许存在 5 倍的硝基苯、1 倍的 Cd^{2+} 和 NO_2^- 。其他常见阳离子及阴离子可存在 50 倍以上而不干扰。

(3) 水样分析

用该方法测定染料厂的废水（稀释 1000 倍后）中苯胺，并与分光光度法对照，测定结果相吻合，5 次测定结果的相对标准偏差为 3.0%；加标回收为 98.0%。

六、含硫化合物

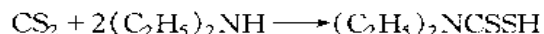
1. 导数示波极谱法测定大气中微量的二硫化碳^[2]

纯二硫化碳为无色易燃液体，工业品因有杂质而呈黄色和恶臭、有毒。是优先控制的一种有毒化学品。常用作溶剂，农业杀虫剂等，几乎不溶于水，能与无水乙醇、醚等以任何比例混合。

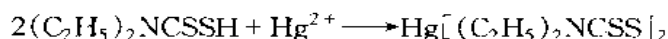
二硫化碳在含有 0.69 mol/L 乙醇-0.097 mol/L 二乙胺-0.0015 mol/L EDTA 的底液中，在示波极谱仪上可观察到一波形好、灵敏的导数吸附波。峰电位为 -0.64 V (Vs·

SCE)。二硫化碳浓度在 $(1.00 \times 10^{-8}) \sim (1.00 \times 10^{-5})$ mol/L 范围内, 与峰电流呈线性关系, 相关系数为 0.998。

二硫化碳极谱电流的产生机理是, 二硫化碳溶于乙醇并与二乙胺反应生成二乙基二硫代氨基甲酸^①。



二乙基二硫代氨基甲酸在汞电极表面, 与在电位作用下汞氧化生成的 Hg^{2+} 离子反应, 生成二乙基二硫代氨基甲酸汞并吸附于电极表面;



当电位扫描至二乙基二硫代氨基甲酸汞的还原电位时, 化合物中的 Hg^{2+} 被还原而得到极谱电流。

(1) 主要仪器与试剂

① 仪器: JP-2 型示波极谱仪, 三电极系统 (成都仪器厂)。CH-5C 型大气采样仪 (湖北省环境保护科研仪器厂)。

② 0.1000 mol/L 二硫化碳标准溶液: 准确吸取 0.60 ml 分析纯的二硫化碳溶液, 置于 100 ml 棕色容量瓶中, 用 1:1 (V/V) 的乙醇和二乙胺混合液准确稀释至刻度, 摇匀。然后逐级稀释配制 $(1.00 \times 10^{-2}) \sim (1.00 \times 10^{-6})$ mol/L 浓度的二硫化碳标准溶液。 1.00×10^{-5} mol/L 和 1.00×10^{-6} mol/L 浓度的二硫化碳标准溶液临用前配制, 并改用 4:1 (V/V) 乙醇和二乙胺混合液稀释。

4:1 乙醇和二乙胺混合溶液 (V/V): 取 4 体积分析纯无水乙醇和一体积分析纯二乙胺溶液相混合并摇匀。

0.01 mol/L EDTA 溶液用分析纯 EDTA 配制。实验用水为二次蒸馏水。

(2) 试验方法 取 0.10 ml 1.0×10^{-4} mol/L 的二硫化碳标准溶液于 10 ml 容量瓶中, 加入 0.50 ml 4:1 的乙醇和二乙胺混合液、1.50 ml 0.01 mol/L 的 EDTA 溶液, 用水稀至刻度, 摇匀, 将溶液转移至电解池中, 在示波极谱仪上从 -0.50 V 进行阳极化扫描, 读取 -0.64 V 处的导数峰高。同时做空白试验。

配制标准溶液时使用乙醇, 试验不同比例的乙醇与二乙胺混合液结果表明, 空白值随乙醇对二乙胺比值增大而降低, 峰电流反随之增大, 选用 4:1 (V/V) 的乙醇与二乙胺的混合液。同时还试验了混合液用量在 0.30~0.90 ml 之间时, 峰电流基本不变。选用 0.50 ml 的混合液。据此用量, 计算得此时底液乙醇和二乙胺浓度分别为 0.69 mol/L 和 0.097 mol/L。

当二硫化碳浓度为 1.00×10^{-6} mol/L 时, Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 可存在 1 倍, 其他常见阳离子阴离子可允许存在 50 倍以上不干扰。 S^{2-} 离子在本底液中, 在 -0.75 V (V_s ·SCE) 处, 也产生一峰电流, 但峰电位比二硫化碳电位负约 100 mV, 试验表明, 至少可允许 S^{2-} 离子存在 500 倍而不干扰。

(3) 试样分析 试验用 100 ml 4:1 的乙醇和二乙胺混合液为吸收液, 气体流量为 0.2 L/min, 采样时间为 5 min。结果表明, 当二硫化碳浓度低于 1×10^{-3} mol/L 时, 吸收效率为 100%。因此, 可用 4:1 的乙醇、二乙胺混合液用作吸收液进行大气采样分析。吸收后, 取出一定体积的吸收液按试验方法进行测定, 同时用分光光度法进行对照测定。测定结

① [捷] 瓦茨拉夫·谢连维奇, 杨·夫列克著, 吴贤激等译, 有机溶剂分析手册, 北京: 化学工业出版社, 1984, 282~284。

果相吻合。回收率在 97.1%~104.0% 之间。

七、芳烃及多环芳烃

1. 苯示波极谱测定^[22]

苯为无色易挥发和易燃液体，对人体健康有很大的毒害作用。属优先污染物。不溶于水，溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。苯为非电活性化合物，不能直接用极谱法测定。需预先将其衍生化为相应的电活性化合物。

苯经浓 H_2SO_4 硝化混合液硝化后，在 0.2 mol/L NaOH-10% NaCl 底液中，于 -0.55 V 和 -0.68 V (均 $V_s \cdot \text{SCE}$) 出现双波峰，检出限为 0.005 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

(1) 主要仪器与试剂

① 仪器：JP-2 型示波极谱仪，三电极系统（成都仪器厂）。

② 浓硫酸硝化混合液：称取 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥过的硝酸铵 10 g，溶于 100 ml 浓硫酸中。

苯标准溶液：10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。在 25 ml 容量瓶中，加硫酸硝化液 10 ml，准确称重，然后加苯 2 滴，再准确称重，两次重量差即为苯重，摇匀，将容量瓶置沸水浴中加热 30 min，并时时振摇，取出冷却，加浓硫酸硝化混合液至标线，混匀，计算 1 ml 溶液中苯含量。再取此液按一定比例用重蒸馏水稀释得到 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，又取稀释液用重蒸馏水作 1:10、1:100 稀释即得到 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 与 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。当苯:甲苯在 1:12 内无干扰，乙二苯、二甲苯、苯乙烯不干扰其测定，其他无机离子对苯的测定不干扰。

(2) 空气中微量苯的测定

① 采样：串联两个各装有 2.0 ml 浓硫酸硝化混合液的小型气泡吸收管，以 0.1 L/min 的速度采样 1 L，采样后将吸收管的进出口用橡皮管连接，以防止空气中的其他气体进入吸收管内，并同时记录采样的气温和气压。

② 样品处理：将采样后的两支吸收管置水浴中加热 30 min，冷却后，将两管样品转入 100 ml 容量瓶中，并用水洗涤吸收管数次，每次 4~5 ml，洗液一并转入容量瓶中，用水稀至刻度，混匀备用。

③ 测定：取上述样品处理液 1.00 ml，加 4.0 ml NaOH (0.2 mol/L) 和 5.00 ml NaCl (10%) 溶液，混匀，放置 10 min，在 JP-2 型示波极谱仪上，在 -0.55V 及 -0.68V 读取其一次导数双波，计算时取其双波总高，同时作试剂空白与标准系列。

2. 空气中甲苯的催化极谱测定^[23]

甲苯为非电活性有机化合物，须预先衍生化为电活性化合物后，才能用极谱法测定。

甲苯经浓硫酸硝化混合液硝化后，在 0.40 mol/L NH_4Cl -0.002% (W/V) 明胶组成的底液中，于 -0.40 V ($V_s \cdot \text{SCE}$) 处出现一个灵敏而清晰的导数峰电流。甲苯浓度在 0.1~2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 范围内与峰高呈线性关系，最低检出量为 0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

(1) 主要仪器与试剂

① 仪器：JP-2 型示波极谱仪，三电极系统（成都仪器厂）。

② 浓硫酸硝化混合液：称取于 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥过的硝酸铵 10 g，溶于 100 ml 浓硫酸中；

甲苯标准溶液：10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，在 25 ml 容量瓶中，加入浓硫酸硝化混合液 10 ml，准确称重，然后加甲苯 2 滴，再准确称重。两次重量差即为甲苯重，摇匀。将容量瓶置沸水浴中加热 30 min，并时时振摇。取出冷却，加浓硫酸硝化混合液至标线，摇匀，计算 1 ml 该溶液中甲苯的含量。取此液按一定的比例用重蒸馏水稀释即可得到甲苯应用液为 1.00 ml $\approx$ 10 μg 。

1 mol/L NH_4Cl 溶液, 0.01% 明胶溶液分别用分析纯试剂配制, 所用水为二次蒸馏水。在选用的底液中, 苯、二甲苯对甲苯的测定无干扰, 其他有机物质对其测定亦无影响。

(2) 空气中甲苯的测定

① 采样: 串联两个各装有 2.0 ml 浓硫酸硝化混合液的小型气泡吸收管, 并以 0.1 L/min 的速度采气 1 L, 采样后将吸收管的进出口用橡皮管连接, 以防止空气中的其他物质进入吸收管内。同时记录采样时的气温与气压。

② 样品处理: 将采样后两支吸收管置于沸水浴中加热 30 min, 冷却后, 将两管样品转入 25 ml 比色管中, 并用重蒸馏水洗涤吸收管数次, 每次 2.0~3.0 ml, 洗液一并倒入比色管中, 最后用重蒸馏水稀至刻度, 混匀, 备用。

③ 测定: 取上述样品处理液 1.00 ml 于 10 ml 比色管中, 加 4.0 ml NH_4Cl , 2.0 ml 明胶, 加重蒸馏水至刻度, 混匀, 放 5 min, 在 JP-2 型示波极谱仪上, 从 $-0.2 \sim -0.70$ V 进行阴极化扫描, 读取 -0.40 V 处的一阶导数峰电流, 同时作空白试验。

对车间空气进行 5 次测定, 其平均值为 27.42 mg/m^3 ; 标准偏差为 0.148; 相对标准偏差为 0.54%, 与比色法对照测定, 两法无显著性差异。

3. 萘的极谱测定^[24]

萘是最简单的多环芳烃, 存在于煤焦油、沥青中, 溶于乙醇和乙醚等有机溶剂, 但由于萘的峰电位较负, 乙醇有影响, 不能用。经试验, 萘能溶于 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 中。因此, 萘标准溶液均是用 50% N,N -二甲基甲酰胺溶液配制。

萘在 40% N,N -二甲基甲酰胺和 0.1 mol/L 氨-氯化铵底液中, 于 -1.05 V ($V_s \cdot \text{SCE}$) 处产生一波形好的二阶导数极谱峰电流, 萘浓度在 $(5.00 \times 10^{-6}) \sim (5.00 \times 10^{-4})$ mol/L 范围内与峰电流呈线性关系, 相关系数为 0.9965。检测限为 5.00×10^{-6} mol/L。

(1) 主要仪器与试剂

① 仪器: JP-2 型示波极谱仪, 三电极系统 (成都仪器厂)。

② 1.00×10^{-2} mol/L 萘的标准溶液: 准确称取 0.064 0 g 萘于 50 ml 烧杯中, 用 50 ml N,N -二甲基甲酰胺溶解后, 转移至 100 ml 棕色容量瓶中, 用水稀至刻度, 摇匀, 使用时用 50% (V/V) N,N -二甲基甲酰胺逐级稀释至所需的浓度。

1.0 mol/L 氨-氯化铵溶液 (pH=9): 称取 13.37 g NH_4Cl 置于 250 ml 烧杯中, 加水使其溶解, 用氨水调节 pH 值为 9, 最后用水稀至 250 ml, 实验用试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

(2) 试验方法 取 1.00 ml 浓度为 1.00×10^{-3} mol/L 的萘标准溶液于 10 ml 容量瓶中, 加入 1 ml 1.00 mol/L 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 溶液, 用 50% 的 N,N -二甲基甲酰胺稀至刻度, 摇匀, 然后转入电解池中, 在 $-0.80 \sim -1.30$ V 范围内进行阴极化扫描, 读取二阶导数峰电流。并作空白试验。

当萘的浓度为 1.00×10^{-4} mol/L 时, Co^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、硝基苯、苯胺、间硝基苯酚、邻硝基苯酚, 只能存在十倍而不干扰, 其他无机离子可存在 10 倍以上而不干扰。

(3) 样品分析 用该方法分别测定了煤、卫生球的及沥青中萘的含量。这 3 种样品均预先研细, 称取一定的量, 用 N,N -二甲基甲酰胺溶解。取一定的溶解液按实验方法进行测定。3 种样品的测定, 其回收率在 92.0%~100.4% 范围内, 结果是满意的。

4. 蒽的单扫描示波极谱测定^[25]

蒽是煤焦油的一个重要组分, 是染料和塑料工业的重要原料, 有致癌作用。

用 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 溶解的蒽, 在酸性条件下可被 $K_2Cr_2O_7$ 氧化成蒽醌, 该产物在 4% (V/V) 硫酸 - 5.00×10^{-3} mol/L $K_2Cr_2O_7$ - 0.1 mol/L 六次甲基四胺 (HXA) - 10% (V/V) 二氧六环 (DOX) 组成的底液中, 于 -0.40 V ($V_s \cdot SCE$) 处产生一波形好的二阶导数峰电流, 蒽浓度在 $(1.00 \times 10^{-6}) \sim (1.00 \times 10^{-3})$ mol/L 范围内, 与峰电流呈线性关系, 相关系数为 0.986, 检测限为 8.00×10^{-7} mol/L。

(1) 主要仪器与试剂

① 仪器: JP-2 型示波极谱仪, 三电极系统 (成都仪器厂)。

② 1.00×10^{-2} mol/L 蒽标准溶液: 准确称取蒽 0.1782 g 于 50 ml 烧杯中, 用 N,N -二甲基甲酰胺完全溶解后, 定量转移到 100 ml 棕色容量瓶中, 用 N,N -二甲基甲酰胺定容, 摇匀。使用时用 N,N -二甲基甲酰胺逐级稀释至所需浓度。50% (V/V) H_2SO_4 溶液; 0.05 mol/L $K_2Cr_2O_7$ 溶液; 1 mol/L HXA 溶液以及 DOX。实验所用试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

(2) 试验方法 取一定浓度的蒽标准溶液于 10 ml 容量瓶中, 依次加入 0.80 ml 50% (V/V) H_2SO_4 、1.00 ml 0.05 mol/L 的 $K_2Cr_2O_7$ 、1.00 ml 1.00 mol/L 的 HXA、1.00 ml DOX, 用水稀至刻度, 摇匀。室温下放置约 30 min, 溶液由黄色变为蓝色后, 将试液转入电解池, 在 -0.10 ~ -0.50 V 电位范围内进行阴极化扫描, 读取峰电位 -0.40 V 处的二阶导数峰电流。并做空白试验。

DMF 的用量对测定没有影响, 当蒽的浓度为 5.0×10^{-5} mol/L 时, 苯并 [a] 芘、对硝基苯酚只允许存在 1 倍, Cu^{2+} 0.5 倍, 硝基苯 0.1 倍, 其他常见阳离子、阴离子、萘、苯酚等至少可存在 10 倍以上而不干扰。

(3) 样品分析 称取武昌焦化厂生产的煤焦油, 用 DMF 溶解后进行离心, 取上清液按实验方法进行测定。测得蒽的含量为 0.81%, 与煤焦油中蒽的含量约 1% 相符, 回收率为 97.6% ~ 100.4%, 相对标准偏差为 1.23%。结果满意。

八、金属有机化合物

微分脉冲阳极溶出伏安法测定痕量二氯二丁基锡 (1 V)^[26]。

二氯二丁基锡 (1 V) (Bu_2SnCl_2) 在 50% (V/V) 乙醇为 0.1 mol/L 乙酸为 0.1 mol/L 氨缓冲溶液 (pH 值 7.3) 为 0.002% Tritonx-100 的底液中, 可用微分脉冲阳极溶出伏安法测定。试验的极谱条件为: 脉冲间隔 0.1 s; 脉冲高度 50 mV; 扫描速度 20 mV/s; 富集电位 -1.0 V ($V_s \cdot SCE$); 富集时间 60 s; 平衡时间 10 s。在悬汞电极上进行测定 (悬汞电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极), 溶出峰电位为 -0.85 V, Bu_2SnCl_2 浓度在 $3 \mu g/L \sim 50 \mu g/L$ 范围内, 与溶出峰电流呈线性关系。最低检测限为 $3 \mu g/L$, 当 Bu_2SnCl_2 浓度为 $8.4 \mu g/L$ 时相对标准偏差为 3.1%。

在上述底液中, 氯化三苯基锡存在大于 $4 \mu g/L$ 时, Bu_2SnCl_2 为 $25.2 \mu g/L$ 时在 -0.72 V ($V_s \cdot SCE$) 处出现溶出峰, 将压低 Bu_2SnCl_2 溶出峰。 $30 \mu g/L$ 的氯化三丁基锡, 只有极少量的在 -1.0 V ($V_s \cdot SCE$) 处还原析出, 几乎不影响 Bu_2SnCl_2 的测定。

天然水中 Bu_2SnCl_2 的测定。

天然水中的 Bu_2SnCl_2 (250 ml) 用 50% 乙酸乙酯-正己烷 25 ml 萃取 2 次; 萃取物脱水、蒸发至近干, 然后溶在乙醇中。加入缓冲溶液和 Tritonx-100 溶液后, 用标准加入法, 按上述操作条件, 进行微分脉冲阳极溶出伏安法测定 Bu_2SnCl_2 。

当 Bu_2SnCl_2 溶液为 $1 \mu g$ 时, 河水和海水的回收率分别为 67% 和 91%。

九、有机农药

1. 微分脉冲极谱法测定土壤和谷物中的氟草胺和氟乐灵^[27]

氟草胺 (Benfluralin, BFR) 和氟乐灵 (Trifluralin, TFR) 是选择性的除草剂, 它们能将发芽的杂草种子杀灭, 用于控制许多一年生的杂草, 同时也残留在谷物和土壤中, 氟草胺和氟乐灵化合物中的硝基可在滴汞电极上还原得到的电流可用于极谱分析测定。用丙酮从土壤和谷物中萃取氟草胺和氟乐灵, 而后用微分脉冲极谱法测定。

(1) 仪器。微分脉冲极谱法用 Metrohm Ed506 极化器联接到 E616VA 扫描仪。滴汞电极为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, 铂电极为辅助电极, 测定时通 N_2 气 10 min 除氧, 室温进行。

(2) 试剂。氟草胺和氟乐灵从德国 Promochem 获得, 贮备液由所需化合物的量溶解于二甲基甲酰胺 (N,N-二甲基甲酰胺) 来制备, pH 值 2.0~12.0 通用缓冲溶液用 0.2 mol/L 硼酸、0.05 mol/L 柠檬酸和 0.1 mol/L 磷酸三钠配制。

(3) 分析操作及结果 贮备溶液 (1×10^{-5} mol/L) 由相应的化合物溶于二甲基甲酰胺中制备, 将 1 ml 标准溶液移入极谱池加 9.0 ml pH 值 4.0 支持电解质 (缓冲溶液), 然后通 N_2 气 10 min 除 O_2 。在汞滴时间为 2 s、脉冲高度 50 mV 从 0.0~-0.40 V 记录极谱图。加 0.5 ml 标准溶液, 再记录极谱图, 以后在相同的条件下依次加入标准溶液测定, 氟草胺和氟乐灵的峰电位分别为 -0.16 V 和 -0.21 V (V_s ·Ag/AgCl)。相对标准偏差和相关系数分别为 1.22% 和 0.99、1.28% 和 0.99。线性范围分别为: (1.25×10^{-5})~(2.00×10^{-9}) mol/L 和 (1.4×10^{-5})~(2.85×10^{-9}) mol/L。检测限分别为: 1.02×10^{-9} mol/L 和 1.05×10^{-9} mol/L。

(4) 土壤和谷物中氟草胺和氟乐灵的测定 为了测定氟草胺和氟乐灵在土壤和谷物残留量, 按每公顷洒这两种除草剂的有效成分 500 g, 然后以随机的方式从各自的地点采样小麦或稻子 25 g, 土壤 10 g, 并放置 1~2 h, 用 2 份 50 ml 的丙酮萃取已压碎的样品, 萃取液蒸发至干。再用二甲基甲酰胺溶解并转移到 100 ml 容量瓶中, 最后按上述分析方法测定。小麦、水稻和土壤的回收率都在 86.7%~99.1% 之间。

2. 天然水中莠去津除草剂的电分析测定^[28]

莠去津 (Atrazine, 2-氯-4-乙胺-6-异丙胺-1,3,5-三嗪) 是世界上最广泛使用的辅助除草剂, 并经常在地表水和地下水中发现它的残留物, 美国环保局建议莠去津在饮用水中最大的污染级为 3 $\mu\text{g/L}$ 。虽然, 莠去津通常的浓度在 0.05~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内变化, 但已报道查出地表水样的浓度高达 2300 $\mu\text{g/L}$, 地下水样为 700 $\mu\text{g/L}$ ^[29]。

经过试验取得了可用于天然水和土壤溶液中莠去津的微分脉冲极谱测定法。这个技术的主要优点是: 样品分析不需预处理或用溶剂萃取, 方法可进一步用于莠去津在土壤中的转移, 吸附和降解的研究。

(1) 仪器 电化学分析用 348B 型极谱分析仪和 303A 型电极 (EG&G PARC, 美国), 汞电极为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, 铂丝为辅助电极。

(2) 试剂 分析纯硫酸, 制备 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液, 用于调节试液 pH 值及用作支持电解质。甲醇用于溶解莠去津配制标准溶液。

莠去津, 纯度为 99% (巴西), 用甲醇制备 3 mmol/L 储备液, 并保存于冰箱中。

(3) 分析

① 标准溶液。莠去津浓度在 2~60 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液, 在 pH 值为 2~3 的 H_2SO_4 溶液中 (甲醇含量少于 1%, V/V), 扫描速率为 2 mV/s, 脉冲高度为 50 mV, 在 -0.90 V (V_s ·Ag/AgCl) 处产生一还原峰电流。莠去津浓度在 0~65 $\mu\text{g/L}$ 范围内与峰电流有线性关系,

检测限为 $5 \mu\text{g/L}$ ，相关系数为 0.997。

② 试样测定。天然水样是采集于清洁的水库水和小河的河水。水样仅经滤纸过滤 (Whatman 114)，置于玻璃瓶中，低温保存，并在 1 周内完成分析。土壤溶液是在雨季后通过多孔陶瓷杯采样器真空采集，置于玻璃瓶中，低温保存，一周内测定。

对天然水或土壤溶液测定时，为避免溶解在其中的腐殖质和其他有机物的干扰，扫描速度改为 10 mV/s ，其他条件与标准溶液相同，此时对天然水测得的检测限在 $13 \sim 16 \mu\text{g/L}$ 范围内，对土壤溶液的检测限则高达 $38 \mu\text{g/L}$ ，但相对标准偏差仍为 $2.9\% \sim 3.2\%$ 之间，相关系数对天然水和土壤溶液分别为 0.998 和 0.987。表明方法仍具有好的重现性和精密度。

参 考 文 献

- 1 韦进宝，唐智勇，肖玫等，微量溴仿的示波极谱测定，环境污染与防治，1996，18 (6)：22~23，34
- 2 韦进宝，廖宜勇，单扫描示波极谱法测定水中微量氯仿，武汉大学学报 (自然科学版)，1993 (4)：94~98
- 3 韦进宝，刘亚力，导数示波极谱法测定微量的四氯化碳，武汉大学学报 (自然科学版)，1995，41 (4)：444~448
- 4 韦进宝，李培标，王小玉，微分脉冲极谱法测定废水中微量硝基苯化合物，武汉大学学报 (自然科学版)，1987 (4)：81~84
- 5 韦进宝，马先锋，肖玫，导数示波极谱法测定废水中微量对硝基乙苯，分析测试学报，1997，16 (3)：28~31
- 6 韦进宝，马先锋，肖玫，导数示波极谱法测定废水中微量对硝基苯乙酮，武汉大学学报 (自然科学版)，1997，43 (2)：181~184
- 7 刘念辉，张宝华，水中苦味酸的极谱测定，上海环境科学，1993，12 (10)：32~34
- 8 韦进宝，唐智勇，张琳等，苯酚硝化产物的极谱研究，分析试验室，1997，16 (3)：51~53
- 9 韦进宝，罗瑞楠，唐智勇，肖玫，导数示波极谱法测定微量五氯酚，武汉大学学报 (自然科学版)，1996，42 (4)：434~438
- 10 张利华，韦进宝，废水中对硝基苯酚的极谱测定法，环境污染与防治，1999，21 (2)：42~44
- 11 黎源清，牟文章，甲醛极谱吸附波的研究及分析应用，分析化学，1993，21 (7)：804~807
- 12 韦进宝，金剑，微分脉冲阴极溶出伏安法同时测定大气中的甲醛和乙醛，中国环境监测，1992，8 (1)：22~24
- 13 韦进宝，唐智勇，张琳，苯甲醛极谱吸附波及其应用，分析化学，1996，24 (6)：696~698
- 14 宋俊峰，薛静，过玮，极谱催化波法测定苯甲醛，分析化学，2001，29 (1)：38~41
- 15 韦进宝，李贤翼，毛浩，导数示波极谱法测定农药中的三氯乙醛，环境科学与技术，1992，(3)：24~26
- 16 张利华，韦进宝，肖玫，丙烯醛的极谱法测定，上海环境科学，1999，18 (3)：142~143
- 17 郁建栓，杨孙惜，示差脉冲伏安法测定联苯胺类化合物，重庆环境科学，1989，11 (5)：61~63
- 18 朱新河，蔡基伟，陈英明，陈辉，微量一乙胺示波极谱测定，分析测试学报，1993，12 (2)：72~75
- 19 韦进宝，王玉宾，唐智勇等，苯胺极谱测定新方法及其机理研究，高等学校化学学报，1997，18 (3)：388~390
- 20 韦进宝，唐智勇，张琳，肖玫，苯胺-水杨醛反应产物的极谱行为及苯胺的测定，分析化学，1996，24 (9)：1115
- 21 韦进宝，唐智勇，张琳，卢大远，导数示波极谱法测定大气中微量的二硫化碳，武汉大学学报 (自然科学版)，1994，(5)：80~84
- 22 赵成，空气中微量苯的示波极谱测定，理化检验 (化学分册)，1989，75 (2)：107~108
- 23 赵成，空气中甲苯的催化极谱测定，理化检验 (化学分册)，1989，75 (3)：140~141
- 24 韦进宝，张利华，苯的极谱测定法及其应用，中国环境监测，1999，15 (5)：18~20
- 25 张利华，韦进宝，萘的单扫描示波极谱测定及其极谱行为，分析化学，1999，27 (9)：1109
- 26 Hideki Kitanura, Yasumasa Yamada, and Masao Nakamoto, Determination of Trace Amounts of Dibutyltin (iv) Dichloride By Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry, Chemistry Letters, 1986, (6) : 837~840
- 27 N. Yugandhar Sreedhar, K.Reddy Samatha, P.R.Kumar Reddy and S.Jayarama Reddy, Differential Pulse Polarographic Determination of Benfluralin and Trifluralin in Formulations Solls and Grains, Intern. J. Environ. Anal. Chem. Vol. 72 (4) , pp.247~255
- 28 C.M.P. Vaz and S.Crestana, Electroanalytical Determination of the Herbicide Atrazine in Natural waters, Intern. J. Environ. Anal. Chem., Vol.62, pp.65~76
- 29 U.S.EPA, Drinking water Health Advisory: pesticides (Lewis publishers, Chelsea, 1991) 2nd ed., 819 pp

第八章 环境中痕量重金属及其他元素分析

第一节 光学分析概述

一、电磁辐射与电磁波谱

光学分析法是建立在电磁辐射与物质相互作用的基础上，也就是根据物质发射、吸收电磁辐射以及物质与电磁辐射的相互作用来进行分析。

电磁辐射是一种以巨大速度通过空间，不需要以任何物质作为媒介的能量形式。它的传播以及反射、衍射、干涉、折射和散射等现象表现出电磁辐射具有波的性质，同其他波的现象一样可以用速度、周期、频率、波长和振幅等参数来描述。

周期 P 为连续两矢量极大（或极小）通过空间某固定点所需时间间隔，称为辐射的周期，单位秒（s）。

频率 γ 为空间某点的电场（或磁场）每秒钟到达正极大值的次数，它等于周期 P 的倒数。频率单位是时间的倒数（ s^{-1} ）。这一量值称为赫兹，用符号 Hz 表示。

波长 λ 为波的相邻两极大或两极小间的直线距离。所用单位随着不同的波谱区而不同。最常用的单位有厘米（cm）、微米（ μm ）、纳米（nm）和埃（ $\text{\AA}$ ）。

波数 ν^{-1} 为波长的倒数，即每厘米的长度中包含波动的数目，单位为厘米⁻¹（ cm^{-1} ）。

传播速度 V 为将频率 γ （周/s）乘以波长（cm/周），就得到辐射的速度（cm/s），即 $V = \gamma\lambda$ 。

辐射的频率只决定于辐射源，而与介质无关。无论辐射通过什么介质，它的频率保持不变。与此相反，传播速度 V 和波长 λ 则与介质有关。随着辐射通过不同的介质而不同。

在真空中所有电磁辐射传播的速度相同，是它们的极大值，这一速度用符号 C 表示，其数值为 2.99792×10^{10} cm/s。

电磁辐射不但表现出波动性，而且还表现出微粒性。这表现在电磁辐射同物质相互作用时，常常显示出辐射是由一小份一小份能量构成的，称为光子或光量子。光量子的能量同辐射的频率有关，可用下式表示：

$$E = h\gamma$$

式中， E 为辐射的光量子能量， γ 为辐射的频率， h 为普朗克常数，它的数值是 6.63×10^{-27} erg/s（ 6.63×10^{-37} W）。

光量子的能量常用频率（Hz）、波数（ cm^{-1} ）、电子伏特（eV）等单位表示。电子伏特是一个电子通过 1 V 的电位所获得的能量。

电磁辐射按波长顺序排列，称为电磁波谱，它是物质内部运动变化的客观反映。任一波长的光量子的能量与物质内能（原子的或原子核的）的变化 ΔE 相对应。即：

$$\Delta E = \epsilon = h\gamma = h \frac{C}{\lambda}$$

如果已知物质由一种状态过渡到另一种过渡状态的能量差 ΔE ，即可按上式计算出相应的波长，波长分布很广，由 <0.001 nm 的宇宙射线到 >1 m 的无线电波。可用相关波长进

行分析。因此，光学分析的方法很多。但通常可分为如下两大类。

1. 光谱方法

基于测量辐射的波长及强度的分析方法。在这类方法中通常需要测定试样的光谱，而这些光谱是由物质的原子或分子的特定能级的跃迁所产生的。因此根据其特征光谱的波长可进行定性分析；而根据光谱的强度与物质含量的关系，进行定量分析。

根据电磁辐射产生的本质，光谱分析方法可分为分子光谱分析法和原子光谱分析法。

根据辐射能传递的方式，光谱方法又可分为发射光谱，吸收光谱、荧光光谱、赖曼光谱等等。

2. 非光谱方法

另外一些光学分析法并不涉及光谱的测定，亦即不涉及能级的跃迁，而主要是利用电磁辐射与物质的相互作用。这个相互作用引起电磁辐射在方向上的改变或物理的变化，利用这些改变可以进行分析。其中主要可以利用的是折射、反射、色散、散射、干涉、衍射及偏振等。例如比浊法、X-射线衍射等。

电磁辐射的能量分布不同，波长或频率的分布也不同。根据波长分布的特点，光谱又可分为线状光谱、带状光谱和连续光谱。线状光谱由几个线系组成，线系由一根根分开的谱线组成；它是原子发射或吸收的波长间隔较大的不连续辐射。带状光谱由几个谱系组成，谱系又由几个谱序组成，谱序由较密的谱线组成。它是分子发射或吸收的波长间隔较小的不连续的辐射。连续光谱没有锐线或分立的谱带，它是由炽热的固体和液体、高压气体、电子离子复合或激发态分子解离等发射或吸收的一定波长范围内的连续的辐射。

二、光谱分析的分类

各种结构的物质都具有自己的特征光谱。因此，根据物质的特征光谱可以研究物质的结构和测定物质的化学成分。这种利用特征光谱研究物质结构或测定化学成分的方法，统称为光谱分析。光谱分析分为发射光谱分析、吸收光谱分析、荧光光谱分析和赖曼光谱分析等。

根据原子或分子的特征发射光谱来研究物质的结构或测定物质的化学成分的方法，称为发射光谱分析。发射光谱通常用火焰、火花、电弧、辉光、激光和等离子体源激发而获得。发射光谱的波长与原子或分子的能级有关。一般位于近紫外-可见-近红外光谱区（200～1000 nm），有时也位于远紫外光谱区（10～200 nm）和红外光谱区（1～3 μm）。在发射光谱分析中应用最广的是原子发射光谱分析；而分子发射光谱分析却极少应用。

根据原子或分子的特征荧光光谱来研究物质的结构或测定物质的化学成分的方法，称为荧光光谱分析。分子荧光光谱通常用紫外光（如汞弧灯）激发，它的波长与分子的共振能级有关。一般位于紫外-可见光谱区。原子荧光光谱则要用高强度辐射光源（如高强度空心阴极灯、无极放电灯或激光器等）激发。它的波长与原子的共振能级有关，一般也位于紫外-可见光谱区。X-射线荧光则用高能辐射（如电子束、质子束或X-射线）激发，它的波长与原子或分子的内层电子的能级有关，都落在X-射线光谱区。用聚焦的电子束来激发试样表面微区的特征X-射线荧光的分析方法，是X-射线光谱分析的一种专门技术，称为电子探针微区分析。它与激光探针微区分析（激光显微光谱分析）相互配合，成为物质微区分析的良好手段。

根据原子或分子的特征吸收光谱来研究物质的结构或测定物质的化学成分的方法，称为吸收光谱分析。分子吸收光谱一般由连续光源（如钨丝灯）激发，它的波长与分子的电子能级、振动能级和转动能级有关。电子-振动光谱一般位于紫外-可见光谱区。振动-转动光谱区

位于红外光谱区，转动光谱则位于远红外光谱区。原子吸收光谱一般由锐线光源（如空心阴极灯）激发，它的波长与原子的共振能级有关。一般位于紫外—可见近红外光谱区。红外吸收分光光度分析和原子吸收光谱分析的发展，大大扩大了吸收光谱分析的应用领域。

根据分子的特征赖曼光谱来研究物质的结构和测定物质的化学成分的方法，称为赖曼光谱分析（联合散射光谱分析）。赖曼光谱也需用锐线光源激发，它的谱线对称地排列于入射光的谱线的两侧。赖曼光谱线与入射光谱谱线的波长差（赖曼位移），反映了散射物质分子的振动—转动能级（或单纯转动能级）的改变。激光赖曼分光光度计的出现，使赖曼光谱分析得到进一步的发展。

三、原子吸收光谱分析简介

原子吸收光谱法又称原子吸收分光光度法。它是一种测量基态原子对其特征谱线的吸收程度而进行定量分析的方法。

试样中待测元素的化合物在高温中被解离成基态原子，光源发出的特征谱线通过原子蒸气时，被蒸气中的待测元素的基态原子吸收。在一定条件下，被吸收的程度与基态原子数目成正比。这可用下式表示：

$$A = Kc$$

式中， A 为吸光度， c 为试样中待测元素浓度， K 为与实验条件有关的比例常数。这就是原子吸收光谱分析的基本关系式—比尔定律，它说明原子的吸光度与待测元素的浓度成正比关系。利用这一基本关系式，通过测定吸光度，便可求得样品中待测元素的含量。

原子吸收光谱仪主要由光源、原子化装置、分光系统和检测系统四部分组成。由光源（空心阴极灯）发射待测元素的谱线强度为 I_0 ，通过原子化装置（火焰或石墨炉）。被基态原子吸收后谱线强度变为 I ，吸收后的谱线经过分光系统分出并投射到检测系统测量。若试样中待测元素的含量越高，则在原子化装置的基态原子浓度也越高，对谱线的吸收越强，测得的吸光度越大。由测得的吸光度便可求得试样中待测元素的含量。

原子吸收光谱分析的定量方法有标准曲线法，加入标准法和内标法。

标准曲线法是原子吸收光谱分析中最常用的一种方法。它与比色或分光光度法一样，根据比尔定律 $A = Kc$ ，配制一系列标准溶液，在同样的测量条件下，测量标准溶液和试样溶液的吸光度，绘制吸光度与浓度关系的标准曲线，并从标准曲线上查出待测元素的含量。这就是标准曲线法。

标准加入法，也称直线外推法或增量法。既可用作图法也可用计算方法求得试液中待测元素的浓度。方法如下：设试样溶液中待测元素的浓度为 c_x ，测得其吸光度为 A_x ，向试样溶液中加入的标准溶液浓度为 c_0 ，此时，溶液中待测元素的总浓度为 $c_x + c_0$ ，测得其吸光度为 A_0 ，根据比尔定律得：

$$A_x = Kc_x$$

$$A_0 = K(c_0 + c_x)$$

$$\text{将上面两式相比，整理后得： } c_x = \frac{A_x}{A_0 - A_x} c_0$$

标准加入法可消除某些化学干扰和电离干扰等。也可以用来检验分析结果的可靠性。在日常分析中，标准加入法是很有实用价值的，必须正确掌握这一方法。

内标法是在标准溶液和试样溶液中分别加入一定量的某元素（内标元素），同时测定待测元素和内标元素的吸光度分别为 A 和 A_0 。绘制其吸光度之比值 A/A_0 与标准溶液 c 的关

系曲线 (A/A_0-c 曲线) 为标准曲线。试样溶液中待测元素的浓度可由该曲线查得。

内标法, 可以补偿燃气及助燃气流量、基体组成、表面张力、粘度、吸入速度等因素变化所造成的误差, 提高准确度和精密度。在这方法中, 内标的选择十分重要。所选用的内标元素在本质上在与基体、火焰有关的物理、化学性质上必须和待测元素相同。

原子吸收光谱分析法具有如下的特点。

① 灵敏度高。火焰原子吸收法的检出限是 10^{-10} g 数量级。对于大多数元素能达到 mg/L 数量级浓度范围。非火焰原子吸收法的检测限一般比火焰法低一千倍到一万倍, 即达到 10^{-14} g 数量级。

② 干扰小。在原子吸收光谱分析中, 常用空心阴极光源激发待测元素的谱线, 因为它是在低电流和低气压下进行激发的, 其激发能量和温度都较低, 所以激发的谱线较少, 谱线宽度较窄。所以不会引起谱线干扰。同时元素间的干扰小, 试样中的基体和火焰温度的影响也较小。

③ 分析速度快。由于原子吸收光谱法的干扰小, 而且容易克服, 因此在复杂样品分析中, 有可能制备一份溶液, 不经化学分离而直接测定多种元素。

④ 精密度高。在一般情况下, 单光束原子吸收测量精密度为 0.5% ~ 2% (变异系数)。若采用双光束原子吸收光谱仪, 可以提高测量的精密度。

⑤ 在通常情况下, 分析一个元素, 就要用该元素的空心阴极灯作为光源。

⑥ 由于原子吸收光谱分析法具有以上的特点, 已成为环境样品测定痕量金属元素的有力工具, 而在国内外得到普遍、广泛的应用, 并成为标准测定方法实施。如美国环境保护局出版的水和废水化学分析方法规定了水中 34 种金属主要用原子吸收法进行测定, 较高浓度用火焰法测定, 而较低浓度用石墨炉技术测定。美国公共卫生协会等编著的《水和废水标准检验方法》把火焰原子吸收法测定 34 个金属元素作为标准方法。日本的 JIS 颁布了用火焰法测定 15 种元素。中国水质监测统一用原子吸收法测定的项目有 16 项。而实际应用超过 16 项。国际标准组织 (ISO) 最近几年也为把原子吸收法列为标准方法而进行积极的工作^[1]。

四、原子荧光光谱分析法简述

原子荧光光谱法是通过测量待测元素的原子蒸气在辐射能激发下所产生的荧光发射强度, 来测定待测元素含量的一种仪器分析方法。

原子荧光光度计与原子吸收光谱仪非常相似, 它们都由光源、原子化器、单色器和检测系统等部分组成。二者主要区别在于: 原子荧光光度计必须使用强光源, 以及光源和单色器不在一直路上, 而成 90°角。这样可以避免光源发射线进入单色器而影响荧光测定。

影响原子荧光分析的因素如下。

① 荧光强度随激发光源强度的增加而增高, 因此, 用强光源可提高测量的灵敏度。

② 延长吸收光程, 可提高测量灵敏度。

③ 在低原子浓度时, 原子荧光强度与辐射荧光的原子浓度呈线性关系。所以原子荧光分析法特别适用于痕量元素测定。同时线性范围较宽, 可分析的含量范围较宽, 更适合于多元素的同时测定。

原子荧光光谱分析的主要缺点是, 高浓度时产生自吸收; 在某些情况下存在荧光熄灭效应, 降低了方法的灵敏度; 对光源的稳定性的要求比原子吸收高。另外, 影响原子荧光的因素较多, 在测量过程中必须严格控制有关参数。

第二节 环境样品中痕量重金属元素分析

一、原子吸收光谱法

1. PT-C₁₈色谱预柱流动注射在线富集原子吸收测定环境样品中的铅^[2]

环境样品中的 Pb²⁺，一般含量较低，用原子吸收测定时，往往需要预富集。采用填充 C₁₈的色谱预处理商品小柱 PT-C₁₈柱为预富集柱，8-羟基喹啉 (Oxine) 为整合剂成功地测定了环境样品中的 Pb²⁺。1 min 富集 (4.2 ml)，检出限为 7.5 μg·L⁻¹，相对标准偏差为 1.7%。柱一般可使用 200~300 次。

(1) 仪器及工作条件 P-E3030 型原子吸收分光光度计 (美国)，岛津 U-135C 笔式记录仪，LZ-1000 组合式流动注射仪 (沈阳)；PT-C₁₈ (0.5 g) 色谱预处理小柱 (津杨)，铅空心阴极灯。

测定铅的分析波长 283.3 nm，狭缝：0.7 nm，燃烧器高度：8 格，灯电流 6 mA，燃助比 20:45。

(2) 试剂 铅标准贮备液 (1.00 mg·L⁻¹)：称取高纯 Pb(NO₃)₂ 1.5980 g，溶解于 1% HNO₃ 中，然后用 1% HNO₃ 定容至 1 L 贮存。分析时取贮备液适量稀释至所需浓度。

8-羟基喹啉溶液 (2%)：称取 2 g Oxine (分析纯) 溶于少量的醋酸中，加水至 100 ml，滴加氨水至微浑浊，然后加几滴 HAc 使澄清 (可长期保存)。

氯化铵-氨水缓冲溶液：称取氯化铵 35.0 g 溶于适量水，加 15 mol·L⁻¹ 氨水 24 ml，用水稀至 500 ml。

本实验所用甲醇，HNO₃、HClO₄ 为优级纯试剂；氨水、NH₄Cl、HAc 等为分析纯试剂；所用水为超纯水。

(3) 操作步骤 色谱预柱流动注射预富集与 FAAS 联机。

柱活化：在进行预富集前要对 C₁₈柱进行预活化处理。先通甲醇 2 min，然后用水洗 1~2 min，最后用空气将水顶出，即可进行样品的预富集。

样品处理：取待测样品溶液适量，加入 2% Oxine 1 ml，用 NH₄OH-NH₄Cl 缓冲液调 pH 值约 9，定容至 25 ml。

预富集：将进样阀处于采样位置，通过控制采样时间或定体积进样，使试液通过 C₁₈柱进行预富集。采样完毕后放空 5 s，然后将阀置于洗脱位置，通甲醇洗 30 s，洗提液直接引入 FAAS 记录峰高信号，再排空 20 s，然后将阀返回采样位置，可进行下一次测定。

(4) 实际样品分析 水样处理：移取水样 (GBW08007) 2.00 ml，加入 2% Oxine 0.5 ml 然后用 NH₄Cl-NH₄OH 调 pH 值，定容至 10 ml。

人发、米粉样品处理：称取大米粉 2.000 g (GBW08502)、人发样品 1.000 g (GBW09101) 于 PTFE 坩埚中，加入 20 ml HNO₃:HClO₄ (5:1)，浸泡过夜，然后移至电热板上缓慢加热至样品完全溶解，蒸至近干，移入 10 ml 容量瓶中，加 2% Oxine 0.5 ml，用 NH₄Cl-NH₄OH 调 pH 值，定容。

样品处理后，按上述方法测定。

2. 同时多元素电热原子吸收光谱法测定大气颗粒物中的 Pb、Cd、As 和 Ni^[3]

欧盟法律要求成员国监测大气颗粒物中的 Pb，后来又提出增加 Cd、As、Hg 和 Ni，因为他们对人体健康也有严重影响，所以很快被成员国接受。同时提议原子吸收光谱作为这些元素测定的基准方法。

电热原子吸收光谱法 (ETAAS) 经常用于测定大气悬浮颗粒物中痕量金属的含量, 因为它具有低的检测限, 高的选择性和已被证实的准确度, 也是一些实验室的常规方法。而横向加热的石墨原子化器 (THGA), 具有高的原子化效率, 为分析各种挥发性的元素提供有效的多元素原子化条件。这个原子化器和高亮度中阶梯光栅多色器以及高量子效率固态检测器实现了多元素 ETAAS 的工艺性能。

考虑到大气颗粒物中 Pb 浓度比其他元素高约 3 个数量级, Pb 选用低灵敏的 261.4 nm 次级线测定, 而其他元素在通常的波长检测。对两种方法进行比较, 一是快速升温程序而不添加任何化学改进剂; 另一种是添加 Pd/Mg 改进剂的方法。在 10 s 内 500 °C 高温分解鉴定质量是: Pb 2.10 ng, Cd 2.0 pg, As 35.8 pg 和 Ni 是 27.5 pg, 相应的检测限分别是 4.2 µg/L (Pb)、0.025 µg/L (Cd)、0.42 µg/L (As) 和 1.5 µg/L (Ni)。加改进剂 Pd/Mg (5 µg + 5 ng) 鉴定质量是, 1.40 ng (Pb)、2.2 pg (Cd)、37.3 pg (As) 和 27.9 pg (Ni)。相应的检测限分别为: 4.3 µg/L (Pb)、0.020 µg/L (Cd)、0.26 µg/L (As)、0.97 µg/L (Ni)。这两种方法应用于大气颗粒物中 Pb、Cd、As 和 Ni 时, 为了取得准确和精密的结果, 基体校正要一致。没有化学改进剂时, 计算得到的回收率分别是: Pb 128%、Cd 124%、As 108% 和 Ni 110%; 加 Pd/Mg 混合改进剂时, 计算得的回收率比较好, 分别是: 101% (Pb)、99.7% (Cd)、103% (As) 和 102% (Ni)。因此改进剂方法被用于城区颗粒物中 Pb、Cd、As 和 Ni 的测定。

(1) 仪器 Perkin Elmer SIMAA 6000 光谱装置, 配有 THGA 石墨炉以及纵向 Zeeman-effect 背景校正和使用 AS-72 自动进样器, 为了同时测定 Pb、As、Cd 和 Ni, 4 种元素使用同一光谱仪, 使用无极放电灯 (EDL 2 system), 对 Pb (261.4 nm, 440 mA), Cd (228.5 nm, 175 mA) 和 As (193.7 nm, 380 mA) 和对 Ni 空心阴极灯 Intensitron® (232.0 nm, 25 mA)。由于颗粒物中高的可变浓度级 (Pb 的高浓度, Cd、As 和 Ni 的低浓度), Pb 在 261.4 nm 的次级线检测, 而其他分析物在普通的波长检测。比较标准 THGA 和封端 THGA, 用 AS-72 自动进样器将 20 µl 标准溶液或样品溶液和 5 µl 改进剂溶液送入石墨管。在 100 °C 热进样以缩短干燥阶段, 石墨炉的程序列在表 8-1 中, 因为对所有元素测定的温度程序是共同的, 表观原子化温度是受元素最低挥发所确定。Ni 最佳 T_{at} 为 2300 °C。

表 8-1 同时测定大气颗粒物中 Pb、Cd、As 和 Ni 的温度程序

步 骤	温度/°C	上升时间 /s	保持时间 /s	Ar 流速 /(ml·min ⁻¹)	读数
干燥 1	110	5	10	250	无
干燥 2	130	10	15	250	
高温分解	各自 ^①	各自 ^①	各自 ^①	250	
原子化	2300	0	5	0	
净化	2450	1	3	250	

① 没有改进剂时, T_{pyr} 300 °C 对于上升时间为 10 s, 保持时间 20 s, 或 500 °C, 上升时间 5 s, 保持 5 s, 当有改进剂时, 650 °C 上升时间 10 s, 保持时间 10 s。

(2) 试剂 在试验中使用的所有试剂是分析级, 所有玻璃和聚丙烯器皿在 10% (V/V) HNO₃ 中浸泡一夜, 然后在使用前, 依次用 1% (V/V) HNO₃ 和蒸馏水淋洗。酸是 Suprapur 级 (Merck, 德国), Pb、Cd、As 和 Ni 标准溶液用超纯水 (Milli-Q 水, Millipore) 稀释 100 mg·L⁻¹ 的每一种分析物 (Titrisol, Merck, 德国) 的贮备液并酸化至最后 HNO₃ 浓度为 1% (V/V) 来制备。硝酸钡和硝酸镁 (Merck, 德国) 浓度为 10 g·L⁻¹, 用于制备改进剂溶液

(对两种元素的最后浓度是 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)。

(3) 试验方法 方法的优化和比较。

为了选择最高可容许的高温分解温度 (T_{pyt})，不添加和添加改进剂溶液绘制高温分解曲线，校正曲线由进样 $20 \mu\text{l}$ 分别含有 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Pb; $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cd; $10.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $30.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $60.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ As; $30.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $50.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $70.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Ni 的二种多元标准溶液至石墨管中并测量积分吸收系数 (A_i) 绘制。特征质量 m_0 (μg)，由标准曲线的斜率 (b) 计算，对进样 $20 \mu\text{l}$ 样品体积用所列方程式计算。 $m_0 = 0.0044 \times 20/b$ 。检测限 LOD ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)，由方程式 $\text{LOD} = 3 \times S_{\text{BL}}/b$ 计算，式中， S_{BL} 是 10 次空白测定的标准偏差。

(4) 大气颗粒物中 Pb、Cd、As 和 Ni 的测定 大气颗粒物为每天采样，用大体积采样器 (General Metal works Inc.) 收集在玻璃纤维滤器上。因此，空气采样收集的确切时间是 24 h。流速在 $1.0 \sim 1.5 \text{ m}^3/\text{min}$ 之间变化，并每一天都做记录，1/4 滤器置于超声池中的 $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ 、 50°C 萃取 30 min。过滤所得溶液并用超纯水 (Milli-Q 水, Millipore) 稀至 50.0 ml，将 $20 \mu\text{l}$ 样品加或不加 $5 \mu\text{l}$ 改进剂溶液进样石墨管中，温度程序按表 8-1 中进行，对于温度程序的优化，高温分解曲线的绘制也分加或不加改进剂溶液。定量是用基体匹配校正曲线进行。曲线的绘制如试剂节所述。回收率从基体-匹配曲线计算。

3. 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^[4]

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 (头发 GBW09101 和桃叶 GBW08501) 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、37.5 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 $30 \text{ 次} \cdot \text{h}^{-1}$ 。对 $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ ， $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ 、 $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ 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：324.7 nm，283.3 nm，228.8 nm；狭缝宽度为 0.7 nm。

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 3 mm，内径 3.0 mm)。蠕动泵泵管 (内径分别为 0.8 mm，1.0 mm，1.6 mm) 及 Teflon 管 (内径 0.7 mm)。

Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的工作溶液分别由 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 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)。

(2) 微型交换柱的制备 把 0.2 g 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， $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ ，去离子水进行清洗，至流出液为中性即可。

(3) 流动注射在线离子交换的操作步骤

① 进样阶段：持续时间为 90 s，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。

② 洗脱阶段：持续时间为 15 s，前 11 s 的洗脱液被弃掉，后 4 s 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。

③ 测定阶段：持续时间为 5 s，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。

④ 清洗阶段：持续时间为 10 s，主要是用洗脱剂将柱子清洗干净，准备下一个样品上柱。

(4) 标样测定 准确称取 0.5 g 左右的人发 (GBW09101) 和桃叶 (GBW08501) 国家标样后，分别放入瓷坩埚中，在马弗炉中于 500 ℃ 灼烧 2.5 h，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 pH = 2 左右，再分别定容至 25 ml 和 50 ml，最后进行测定。

(5) 水样的测定 分别采自来水和校池塘水进行了测定。

4. 在线富集石墨炉原子吸收光谱法测定水中镉铜铅^[5]

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-8-羟基喹啉 (SOX) 为螯合剂，2 mol/L HCl -0.1 mol/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 μl 进样量相比)，检出限 (3σ) 分别为 0.7 ng/L、4.2 ng/L、5.4 ng/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)。

1.00 g/L 的标准贮备液按常规方法配制成。标准工作溶液通过用 0.2% 硝酸逐级稀释贮备液而制得 (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 圆柱形富集柱内径为 1.0 mm，长为 2 cm，内填充 C_{18} 反相键合硅胶，吸附材料充填部分长约 8 mm (相当体积 15 μl)，两边用泡沫塑料填充，用内径 0.5 mm 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组分。

(3) 实验方法 实验用两个蠕动泵，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 150 s 的时间 (包括进样 60 s)。步骤 1 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 μl) 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。步骤 2 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，步骤 3 为洗脱，用 2 mol/L HCl -0.1 mol/L HNO_3 充满洗脱液收集管 (体积为 30 μl)，充满后，用空气将此 30 μl 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 μl 或 90 μl 排入废液池，而将第 3 次 (Cd、Pb) 或第四次 (Cu) 洗脱液引入到石墨炉 (GF) 原子化器中，步骤 4 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 8-2。

表 8-2 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 / ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$)
		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) 样品分析 按试验方法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,结果令人满意。

5. 预富集-石墨炉原子吸收法测定自来水中痕量镉^[6]

用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDC) 作配位剂,在 pH6.0 的条件下,用 PA-318 强碱性阴离子交换树脂捕集、抽滤分离 Cd-APDC 配合物,然后用 0.1 mol/L 盐酸从滤纸上洗下树脂,得到可直接上机测定的悬浊液。在 150 ml 样品中,检出限为 0.00017 ng/ml。用该方法测定了自来水中的痕量镉,当 $n=5$ 时,标准偏差为 0.023~0.058,回收率为 $(98.3 \pm 4.4)\%$ 和 $(100 \pm 7.4)\%$ 。

(1) 仪器和试剂 Z-8270 型塞曼效应石墨炉原子吸收光谱仪,附 SSC-300 型自动进样器 (日本,日立);KG-25 型过滤器 (日本,东药);孔径 0.45 μm ,直径 25 mm 的膜滤纸 (日本,东药)。

镉标准溶液 1.0 mg/ml (日本,和光纯药);PA-318 强碱性阴离子交换树脂 (日本,三菱化学工业),该树脂按文献处理成悬浊液。其余试剂为分析纯或优级纯,实验使用二次水。

(2) 实验步骤 在 300 ml 聚乙烯烧杯中加入 150 ml 含镉少于 2 ng 的溶液。用移液管加入 3 mol/L 高氯酸钠 1 ml,0.001 mol/L APDC 1 ml 和离子交换树脂悬浊液 0.5 ml,加稀盐酸和乙酸钠,使溶液最终的 pH 值为 6,经充分摇动后,静置 10 min,用膜滤纸抽滤。离子交换树脂在膜滤纸上形成了一个直径为 17 mm,厚度约为 0.05 mm 的圆。将膜滤纸转入 10 ml 小烧杯中,加 0.1 mol/L 盐酸 1.00 ml,经超声搅拌 100 s 后,制成了小体积的悬浊液。由自动进样器取 30 μl 注入石墨炉测定镉。如果同时处理 8 个样品,一般需 40 min,平均每个样品预富集约 5 min。

(3) 仪器工作条件 经优化的仪器工作条件列于表 8-3 中。

表 8-3 石墨炉原子吸收光谱测定镉的仪器工作条件

灯电流	7.5 mA			
波长	228.8 nm			
狭缝宽度	1.3 nm			
温度/ $^{\circ}\text{C}$	干燥 80~140	灰化 600	原子化 1500	清洗 2800
时间/s	40	30	5	8
He/(ml/min)	200	200	0	200

6. 石墨炉原子吸收法测定海水中 Pb^[7]

以 0.1 mol/L HNO_3 -抗坏血酸-NaI 作基体改进剂,可有效消除海水基体干扰,检出限为 1.2 $\mu\text{g/L}$,实际样品相对标准偏差小于 4%,加标回收率为 95%~104%。

(1) 仪器 PE-300 原子吸收光谱仪 (氘灯扣背景),PEPb 空心阴极灯,热解涂层石墨管。

(2) 试剂 Pb 标准:100 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$,用中国环境监测总站生产的 0.1mg/ml Pb 标准逐级配成。

1 mol/L NaI; 10% 抗坏血酸; 0.2 mol/L HNO_3 。

(3) 仪器工作条件 波长 283.3 nm; 通带:0.7 nm; 灯电流:8 mA; 石墨管为热解涂层石墨管; 进样量为 10 μl ,用 0.2 mol/L HNO_3 稀释 10 μl ; 基体改进剂:1 mol/L NaI 2 μl ,

10%抗坏血酸 2 μ l；干燥过程分两步（90 $^{\circ}$ C，20 s），（120 $^{\circ}$ C，30 s）；灰化温度与时间：400 $^{\circ}$ C，30 s；原子化温度与时间：1200 $^{\circ}$ C，5 s。

（4）实际样品的测定及加标回收 用所选定的仪器条件测定近岸海域样品并作加标回收，结果 RSD1.8%~3.0%；回收率 95%~104%。

7. 双硫脲-醋酸丁酯萃取石墨炉原子吸收法测定海水中痕量铜、铅和镉^[8]

在弱碱性介质（pH 值为 8~10）中，用双硫脲-醋酸丁酯同时定量萃取 Cu、Pb 和 Cd 进行预富集，然后用石墨炉原子吸收法直接测定有机相中的 Cu、Pb 和 Cd。检出限（ μ g/L）分别为 Cu0.06，Pb0.14 和 Cd0.002。加标回收率 92%~102%；方法的相对标准偏差 <3%。方法应用于海水中 Cu、Pb 和 Cd 的分析。取得令人满意的结果。

（1）仪器及测试条件 日本岛津 AA-6501F 原子吸收分光光度计，GFA-6000 型石墨炉，微处理机，氘灯背景校正器，德国产热解涂层石墨管，Eppendorf 手动微量进样器。经试验选定的仪器最佳测试条件列于表 8-4 中。

表 8-4 仪器测试条件

元素	波长 /nm	光谱 通带 /nm	灯电 流 /mA	氩气 流量 /L·min ⁻¹	进 样 量 / μ l	干燥 ^①		灰化 ^①		原子化 ^①		清洗		冷却	
						温 度 / $^{\circ}$ C	升 温/ 恒 温 时 间 /s	温 度 / $^{\circ}$ C	升 温/ 恒 温 时 间 /s	温 度 / $^{\circ}$ C	升 温/ 恒 温 时 间 /s	温 度 / $^{\circ}$ C	升 温/ 恒 温 时 间 /s	温 度 / $^{\circ}$ C	降 温 时 间 /s
Cu	324.8	0.5	8	1.0	10	100	30/10	700	20/22	2300	0/4	2600	0/3	0	50
Pb	283.3	0.2	14	1.0	20	100	30/10	500	20/22	1200	0/4	2400	0/3	0	50
Cd	228.8	0.2	8	1.0	10	100	30/10	350	20/22	1200	0/4	2400	0/3	0	50

① 灰化最后 2 s 和原子化时为停气。

（2）主要试剂 标准贮备液 0.5 mg/ml Cu、Pb 和 0.1 mg/ml Cd（中国环境监测总站），移取此标准溶液用 1%硝酸（工艺超纯）逐级稀释至 10 μ g/L Cu、50 μ g/L Pb 和 1 μ g/L Cd 的标准工作液。0.1%双硫脲-醋酸丁酯溶液，需用滤纸过滤；50%柠檬酸三铵溶液；20%盐酸羟胺溶液，以上试剂均为分析纯（上海试剂厂），水为去离子水。

（3）实验方法 经 0.45 μ m 酸洗微孔滤膜过滤后的海水，加硝酸调节至 pH<2，取 10 ml 于 10 ml 具塞刻度试管中，加入柠檬酸三铵和盐酸羟胺溶液各 0.25 ml，然后用稀氨水（30%，工艺超纯）调节至 pH 值 8~10，并加入 1 ml 双硫脲醋酸丁酯溶液，立即振摇 3 min。为防止污染，上述操作均在超净工作台内进行，静置分层后在 2 500~3 000 r/min 的离心速度下离心分离 3~4 min，取上层有机相直接进石墨炉测定。

（4）海水样品分析 该法曾应用于 1994 年世界银行资助的《杭州湾环境研究》项目中近岸海水、河口水及咸淡混合水等大量实际样品中 Cu、Pb、Cd 分析，获得满意的结果。

8. 流动注射在线预富集火焰原子吸收法测定水中的痕量铅^[9]

用在线生成的二乙基二硫代氨基甲酸铅螯合物被吸附在反应器内壁，然后以甲基异丁基酮洗脱并直接输送至火焰原子化器，经 40 s 预富集，检测限达 2.9 μ g/L、40 μ g/L 和 200 μ g/L 铅 10 次测定的相对标准偏差（RSD）分别为 1.4% 和 1.1%。加入 0.5%抗坏血酸，0.1%邻菲罗啉，1%硫脲混合掩蔽剂可以消除 1 ml/L Cu²⁺、50 mg/L Fe³⁺ 等常见离子的干扰。方法已用于自来水、河水、工厂废水和海水中痕量铅的测定。加标回收为 93%~103%。

（1）仪器和试剂 WFX-1D 型原子吸收分光光度计，测定波长 283.3 nm；LZ1000 型组

合式流动注射分析仪（沈阳肇发自动分析研究所）；编结反应器用长 150 cm 内径 0.5 mm 的聚四氟乙烯管编成直径约为 8 mm 的 60 余个相互交联的结扣群。

1000 mg/L 铅标准溶液；10% 抗坏血酸水溶液；1% 邻菲罗啉由 2 mol/L 盐酸配制而成；10% 硫脲水溶液；0.25% 二乙基二硫代氨基甲酸钠（DDTC）由 0.02 mol/L HAc ~ 0.04 mol/L $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ （pH=9.36）缓冲溶液配制而成。

（2）实验方法 于 50 ml 容量瓶中准确移入适当标准铅溶液或 35 ml 水样，2.5 ml 抗坏血酸溶液，5 ml 邻菲罗啉-HCl 溶液和 5 ml 硫脲溶液，用去离子水定容。

调节助燃比为 6.5:0.45 L/min，按相应的流路富集 40 s，洗脱 20 s，以测得的吸光度做工作曲线。

在实际水样的测定中，由于在线吸附法抗干扰能力弱，须用混合掩蔽剂消除共存离子的干扰。

9. 流动注射在线液-液萃取火焰原子吸收法测定水中痕量铅^[10]

用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵（APDC）为螯合剂，甲基异丁酮（MIBK）为萃取剂定量螯合萃取 Pb，然后将有机相直接引入火焰原子吸收光谱仪（FAAS）分析。测定检出限为 3.1 $\mu\text{g/L}$ ；方法的相对标准偏差（RSD， $n=12$ ）为 2.7%；加标回收率为 96%~106%。该法应用于湖水中 Pb 的分析，结果满意。

（1）仪器与工作条件 WFX-1F2B 型原子吸收分光光度计（北京第二光学仪器厂）；铅元素空心阴极灯（上海光电器件厂）；测定波长：283.2 nm；灯电流：2.0 mA；负高压：301.5 V；光谱宽带：0.6 nm；燃烧器高度：5.5 mm；空气流量：6.5 L/min；乙炔流量：1.0 L/min，JTY-1B（自制）。

（2）试剂及器皿处理 铅标准贮备液（1 mg/ml）：准确称取 0.1000 g 高纯金属铅于 50 ml 烧杯中，加入 5 ml（1+1）硝酸，在电热板上加热至完全溶解并蒸至近干，取下冷却后，转入 100 ml 容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀，备用。工作液均由标准贮备液逐级稀释而得：1% APDC 溶液，准确称取 1.000 g 分析纯 APDC，用水溶于 100 ml 容量瓶中，用 MIBK 萃取提纯，使用时稀释 12.5 倍。所用试剂均为分析纯或优级纯。水为二次石英蒸馏水。实验所用玻璃器皿采用（1+1） HNO_3 加热煮沸后取下，自然浸泡 24 h，然后经流水冲洗干净再用二次蒸馏水淋洗 3 次，烘干，防尘贮存备用。

（3）在线萃取流路及操作程序 在线萃取流路按流动注射仪操作进行，操作程序通过优化后设置。

（4）分析方法

① 工作曲线的制作：分别准确移取一定量的 Pb 工作溶液于 50 ml 容量瓶中，调节 pH 值至 2.5，定容，配制成 0.0 $\mu\text{g/L}$ ，5.0 $\mu\text{g/L}$ ，10.0 $\mu\text{g/L}$ ，20.0 $\mu\text{g/L}$ ，50.0 $\mu\text{g/L}$ ，100.0 $\mu\text{g/L}$ Pb 的标准系列，在选定的仪器和流路参数下测定吸光度，绘制工作曲线。

② 样品的测定：准确移取一定体积的水样于 50 ml 容量瓶中，调节 pH 值至 2.5，定容，以下同标准曲线的制作。

10. 微量进样-火焰原子吸收法连续测定牧草样品中微量元素^[11]

采用微量进样-火焰原子吸收法连续测定了牧草样品中微量元素铁、锰、锌、铜、钼和钴。该法加标回收率均在 91.5%~104.6% 之间，变异系数均小于 4.1%。

（1）主要试剂 盐酸、硝酸、高氯酸均为优级纯；铁、锰、锌、铜、钼和钴标准贮备溶液均为日本和光纯药工业株式会社进口原装原子吸收光谱分析专用标准储备溶液，其含量均

为 1 mg/L。

(2) 仪器装置及工作条件 日立-518 型原子吸收/原子发射光度计；日立-预混合型三缝燃烧器和小型空气压缩机和铁、锰、锌、铜、钼、钴空心阴极灯。

仪器工作条件列于表 8-5 中。

表 8-5 仪器最佳工作参数

元素灯	波长 /nm	灯电流 /mA	SLIT		燃烧器高度 /cm	扩展	乙炔流量 /(L/min)	空气流量 /(L/min)
			EN	EX				
Fe	248.3	10	2	3	2.5	0	3.5	13
Mn	279.5	10	2	2	2.2	0	2.5	13
Zn	213.8	8	2	2	2.0	0	1.5	13
Cu	324.7	10	2	3	1.8	0	2.5	13
Mo	319.3	10	2	2	2.0	0	2.5	13
Co	240.7	12	2	2	2.0	0	2.5	13

(3) 试验方法 样品来源及前处理：样品来源于宁夏、内蒙古自治区部分牧区。把采集来的牧草样品烘干后，用研磨机研成粉末状，过 40 孔尼龙筛，装入样品袋，放入干燥器中保存备用。称取 3.000 g 置于石英坩埚中，在恒温式可调电炉上加热至不冒黑烟，移入马弗炉高温灰化至 450 ℃（每 0.5 h，升温 50 ℃），恒温 5 h，至样品呈灰白色。冷至室温后取出，加入 1 ml 硝酸，蒸干后，放入 450 ℃ 马弗炉恒温 1 h，冷至室温后取出，加入 5 ml (1+1)盐酸，加热溶解残留物质，过滤于 25 ml 容量瓶里，待测定。

标准曲线：把 1 mg/L 的标准贮备液配制成含铁、锰、锌、铜、钼和钴各为 10 μg/ml 的标准稀释液。于一系列 25 ml 容量瓶中，分别配制单一的标准系列溶液，各溶液均为 5% 盐酸介质，其标准系列均由五个标准点组成，含量范围均为 μg/ml：铁 0~5；锰 0~5；锌 0~1；铜 0~1；钼 0~5；钴 0~1。

牧草样品经干、湿混合法消解后，用原子吸收法同时测定的方法，快速、准确、耗样量小、成本低，有利于推广。

11. 用热解石墨管和锆+酒石酸改进剂测定环境样品中锡^[12]

由于锡在原子化过程中，易形成气体分子 SnO 和 SnCl₂ 而降低原子化效率，硝酸、高氯酸和硫酸均产生干扰。采用锆+酒石酸混合改进剂，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 286.3 nm，灯电流 7.5 mA，狭缝 1.3 nm，原子化温度由光电测温仪测量为 2700 ℃ 6 s；原子化时停气，氩气外气路流量 3 L·min⁻¹，热解镀层石墨管 (PGT) 外径 8.08 mm，内径 5.9 mm，长 28 mm（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：取 10 mg·ml⁻¹ ZrOCl₂ 盐，加 3 次 50 μl 即 150 μl 滴入该处理的 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 ℃ 20 s，400 ℃ 40 s，2700 ℃ 6 s 和清除 2700 ℃ 3 s。进样 20 μl，改进剂 10 μl。

(2) 试剂 0.500 mg·ml⁻¹ 锡标准溶液（中国环境监测总站提供），其介质为 1% (V/V) 的硝酸，按总站说明书要求，用 1% HNO₃ 稀释配成系列标准溶液：500 ng·ml⁻¹，200 ng·ml⁻¹，100 ng·ml⁻¹，50.0 ng·ml⁻¹，20.0 ng·ml⁻¹，10.0 ng·ml⁻¹，5.00 ng·ml⁻¹。

(锆+酒石酸)改进剂配法如下: 10 mg·ml⁻¹ ZrOCl₂·1 ml 用蒸馏水稀释至 10 ml, 加 100 mg 酒石酸, 改进剂中含 ZrOCl₂ 1 mg·ml⁻¹, 酒石酸 10 mg·ml⁻¹。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、沉积物 GSD8、沉积物 GSD11、沉积物 GSD12、土壤 GSS6 和岩石 GSR1。样品的溶解采用文献酸溶的方法。20 μl 酸溶样品溶液使用 10 μl 11 mg·ml⁻¹ Zr + 10 mg·ml⁻¹ 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%。

12. 流动注射在线富集分离-火焰原子吸收光谱法测定水体中的铬 (Ⅲ) 和铬 (Ⅵ)^[13]
铬 (Cr) 在水环境中主要以六价 (Cr[Ⅵ]) 和三价 (Cr[Ⅲ]) 两种价态形式存在, Cr(Ⅵ) 有毒, 而 Cr(Ⅲ) 是哺乳动物物质代谢的必需元素, 因此, 了解 Cr 在环境中的价态分布非常重要。

用一根装有活性氧化铝 (碱式) 和阴离子交换树脂的微型柱, 同时富集两种价态的离子, 分别用 1 mol/L 的 NH₄NO₃ 和 HNO₃ 洗脱 Cr (Ⅵ) 和 Cr (Ⅲ) 于喷雾器中, 进样时间 25 s, 铬 (Ⅵ) 和铬 (Ⅲ) 的富集倍数分别为 11 倍和 20 倍; 实际水样的加标回收率在 90%~106% 之间; 分析速率为 50 个样/h; 铬 (Ⅵ)、铬 (Ⅲ) 的检出限 (3σ) 分别为 1.5 μg/L 和 0.7 μg/L; 相对标准偏差 (50 μg/L) 分别为 1.9% 和 2.6%。

(1) 主要试剂和仪器 Cr (Ⅲ) 和 Cr (Ⅵ) 分别用 99.99% 的纯金属和分析纯的 K₂CrO₄ 配成 1g/L 的储备液; NH₄NO₃、浓 NH₃·H₂O (25%) 都是分析纯。日立 180-50 原子吸收分光光度计; 日立 O56 记录仪; 高性能 Cr 空心阴极灯及其电源和 YL-100 型流动注射仪 (由北京有色金属研究总院研制)。

(2) 仪器工作条件 分析波长 357.9 nm; 光谱通带 1.3 nm; 灯电流 7.5 mA; 乙炔流量 2.6 ml/min; 空气流量 9.4 ml/min; 纸速 10 mm/min; 输出电压 10 mV; 标尺扩展 1。

(3) 微型柱的制备 柱长 60 mm, 内径 2 mm 的聚四氟乙烯管, 填有阴离子树脂 (粒径 0.15~0.18 mm, 自制) 和活性氧化铝 (粒径 0.15~0.18 mm), 中间用海绵隔开。用内径 0.5 mm 的聚四氟乙烯管联接, 采用最短管路以减少阻力及死体积。

(4) 实验方法和过程 用带有微型柱的流动注射仪经平衡、进样、冲洗、洗脱等四个步骤将 Cr (Ⅵ) 和 Cr (Ⅲ) 富集分离, 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。流动注射 (FI) 在线富集分离的过程见表 8-6。

表 8-6 FI 在线富集分离 Cr (Ⅵ) 和 Cr (Ⅲ) 程序

步骤	时间/s	流量/(ml/min)	介质	阀位置
1 平衡	10	5	H	A·A
2 进样	25	9	S	A·B
3 冲洗	5	5	H	A·A
4 洗脱	30	6	E1·E2	B·B

注: H—平衡冲洗液: 0.2 mol/L NH₃H₂O; S—样品溶液; E1—洗脱液; pH = 8.1 mol/L NH₄NO₃; E2—洗脱液, 1 mol/L HNO₃; A—旋转阀的初始位置; B—旋转阀的转动位置。

(5) 实际水样的测定 取实际水样, 用 HNO₃ 调 pH 值 (方法要求样品的 pH 值控制在 5.3~5.5), 按本实验方法测定, 并用国家环保局推荐的二苯碳酰二肼分光光度法的检测结果

果与之对照。两者的结果相近。但 FI-FAAS 的检出限低，能够测定许多分光光度法无法检测的水样。对水样加标回收率在 90%~106% 之间。

13. 无火焰原子吸收测定海中的总铬^[14]

海水样品酸化至 pH 值 4 左右，用高锰酸钾氧化其中低价态铬，然后同二乙氨基二硫代甲酸钠（DDTC）螯合，用甲基异丁酮（MIBK）—环己烷混合液萃取，最后用原子吸收法测定总铬，检测限为 0.084 μg/L；相对标准偏差为 6.34%；水样加标平均回收率为 85.2%。

(1) 仪器 PE-1100B 原子吸收分光光度计；HGA-700 型石墨炉；AS-70 型石墨炉自动进样器；水浴锅、振荡器等。

(2) 试剂 甲基异丁酮—环己烷混合液：将 240 ml MIBK 和 60 ml 环己烷在分液漏斗中混合，加入 3 ml HNO₃，振荡 0.5 min，用水洗两次，弃去水相，按此重复 3 次，最后用水洗至水相 pH 值 6~7（约需 10 次），收集有机相。

2% 吡咯烷基二硫代甲酸钠—二乙氨基二硫代甲酸钠（APDC—DDTC-Na）络合剂：用甲基异丁酮—环己烷提纯 3 次。

Cr 标准使用溶液（0.125 mg/L）：由 Cr 标准溶液（0.5 mg/ml）配制。

苯二甲酸氢钾缓冲溶液（pH = 3.8）：称取 5.01 g 苯二甲酸氢钾（基准试剂经 110~120℃ 干燥至恒定）溶于水中，加入 13 ml 盐酸溶液（0.1 mol/L），并用水稀释至 500 ml，最后用 HCl 或氨水调 pH 值为 3.8±0.2。

1% 高锰酸钾溶液。

0.1% 溴甲酚绿指示剂：0.1 g 溴甲酚绿溶于 100 ml（20%）乙醇溶液中。

(3) 仪器测定条件 波长：357.9 nm；灯电流 15 mA；狭缝宽度：0.7 nm；进样体积：标准曲线 20 μl，样品 50 μl。

背景校正：氘灯；计算方式：峰高；积分时间：2 s；样品池：热解涂层石墨管。

石墨炉升温程序如表 8-7 所示。

表 8-7 石墨炉升温程序

过程	干燥	灰化	原子化	消除
温度/℃	120	1200	2300	2400
时间/s	25	30	3	3

保护气体：高纯氩，300 ml/min，原子化时停气。

(4) 测定步骤

① 标准工作曲线的绘制。取 6 支 25 ml 比色管，分别加入约 10 ml 高纯水，再分别加入 0 μl、200 μl、400 μl、600 μl、800 μl、1000 μl Cr 标准使用溶液，用高纯水稀释至刻度，其浓度分别为 0 μg/L、1.00 μg/L、2.00 μg/L、3.00 μg/L、4.00 μg/L、5.00 μg/L。分别加入 1 滴 0.1% 溴甲酚绿指示剂于 6 支比色管中，以稀氨水或稀盐酸调溶液颜色恰变黄色。分别加入 2 滴 1% 高锰酸钾于 6 支比色管中，水浴加热 15 min（温控 70℃），保持溶液呈微紫色。先加入 1.00 ml 苯二甲酸氢钾缓冲溶液，再加入 1.00 ml 2% APDC-DDTC-Na 络合剂于 6 支比色管中，振荡 2 min，分别加入 2.00 ml 甲基异丁酮—环己烷混合液于 6 支比色管中，使用振荡器振荡 5 min，静置分层。分取上层有机相，按前述测定条件（进样体积 20 μl）操作，于铬的特征吸收波长处测定原子吸收值，以各自的吸光值对应浓度作图。

海水样品测定

取 25.0 ml 经 0.45 μm 滤膜过滤后的海水样品于 25 ml 比色管中, 按前述测定步骤操作 (进样体积 50 μl), 在标准曲线上利用单点外标法定量, 定量结果乘以 2/5 (20 μl /50 μl), 即为海水样品实际浓度。

14. 溶剂萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中痕量钼^[15]

采用抗坏血酸作还原剂, 硫氰酸铵为络合剂, 用甲基异丁基酮 (MIBK) 将 Mo(V) 与 SCN^- 的络合物在酸性条件下从水相萃取出来, 直接用石墨炉原子吸收法测定有机相中的钼。当进样量为 20 μl 时, 方法特征质量为 $7.9 \times 10^{-12} \text{ g}$; 线性范围为 0~64 $\mu\text{g/L}$; 样品加标回收率在 95.5%~107.4% 之间。应用该方法分析了土壤标准样和土样。结果满意。

(1) 仪器和试剂 PE-4100 型原子吸收光谱仪 (氘灯背景校正); HGA-700 型石墨炉; AS-70 型自动进样器。

抗坏血酸溶液: 100 g/L (当天配); 硫氰酸铵溶液: 50 g/L ; 硫酸铁铵: 100 g/L ; 钼标准溶液: 1 mg/ml , 称取基准 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.8400 g , 溶于 10 ml 浓氨水中, 用亚沸蒸馏水定容至 1 L。使用时, 逐级稀至所需浓度。

(2) 石墨炉工作参数 石墨炉工作参数列于表 8-8 中。

表 8-8 石墨炉工作参数

升温步骤	温度 $^{\circ}\text{C}$	升温时间 s	保持时间 s	内部气体流量 $\text{L}/(\text{min} \cdot \text{min}^{-1})$
1	70	10	30	300
2	120	5	10	300
3	800	1	15	300
4	2650	0	7	0
5	2600	1	5	300

(3) 试验方法 样品溶液制备。称取土样 0.5000 g 于 50 ml 聚四氟乙烯烧杯中, 用少量亚沸蒸馏水润湿, 加浓盐酸 10 ml, 浓硝酸 5 ml, 盖上表面皿, 在电热板上加热至近干, 移去表面皿, 加氢氟酸 10 ml, 继续加热去硅至近干, 加高氯酸 2 ml, 继续加热至高氯酸白烟冒尽, 加浓硝酸 1 ml 和适量亚沸蒸馏水, 加热溶解残渣, 最后定容到 50 ml, 备用。

萃取。移取样品溶液 5.0 ml 于 25 ml 比色管中, 加硫酸铁铵溶液 1.0 ml, 硫酸 (2+1) 溶液 5.0 ml, 然后摇匀, 加硫氰酸铵溶液 2.0 ml, 再次摇匀, 加抗坏血酸溶液 5.0 ml, 用亚沸蒸馏水定容, 摇匀, 准确移入 MIBK 5.0 ml, 盖上玻璃塞, 反复振荡 1 min, 静置分层, 直接取上层有机相测定。

(4) 样品测定 对 ESS-1 和 ESS-2 两份土壤标样 (中国环境监测总站制), 进行 5 次平行测定, 测定结果的相对误差 $< 8.6\%$ 。样品加标回收率在 95.5%~107.4% 之间。

用该法测定了铜陵市凤矿 3 个不同地区 9 个不同地点的土壤样。

15. 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^[16]

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的方法, 方法的线性范围为 30~500 mg/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 7.8 ng/L ; 相对标准偏差小于 6%。

(1) 仪器 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。

(2) 试剂 交联壳聚糖: 称取 6.0 g 可溶性壳聚糖溶于 320 ml 1% 醋酸溶液中, 剧烈搅拌的同时, 缓慢加入 6 ml 环氧氯丙烷; 然后, 逐渐滴加 150 ml 5% 的氢氧化钠, 继续反应 18 h, 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 0.075 mm 分样筛筛分后备用。

标准无机汞储备液 [1 g/L Hg (II)], 日本和光纯药工业株式会社制; 将标准溶液以 0.5 mol/L 盐酸稀释, 配制成 0.1 mg/L Hg 的操作溶液。

2% (W/V) EDTA 溶液, 称取 2.0 g EDTA 络合剂, 用水溶解并定容至 100 ml; 1% (W/V) 硼氢化钾溶液, 在 20 ml 水中溶解 0.2 g 氢氧化钠, 加入 1.0 g 硼氢化钾, 溶解后过滤, 定容至 100 ml, 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。

(3) 富集分离及测定步骤 取待测水样, 加入 3.0 ml 2% 的 EDTA, 将试液 pH 值调为 5, 加入 10 mg 交联壳聚糖, 振荡 12 min。以 0.45 μ m 滤膜抽滤, 并以适量水淋洗; 再用 10 ml 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 0.2 ml (1+3) 盐酸和 0.2 ml 1% 硼氢化钾溶液直接还原测定。

(4) 水样分析 该方法应用于自来水和东湖水的测定, 加标回收率在 94% 以上。

16. 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^[17]

用两次金属汞齐-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 0.05 ng; 100 μ l 饱和汞蒸气连续测定其相对标准偏差 < 1.41%; 在 0~2.0 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、清镇和污染农田等大气气态总汞进行了测定。

(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 4 mm, 外径 6 mm, 长 20 cm)。

(2) 采样方式 大气气态采样系将装有石英棉的石英玻璃管和两支串联的捕汞管串联接至大气采样器上。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 1 L/min, 采样时间长短视大气汞含量高低而定。

(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 $^{\circ}$ C 以上温度条件下就会发生分解。该方法选用 800 $^{\circ}$ C 条件下热解 30 s。

(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, 根据室内温度查出饱和汞蒸气的浓度 (如在 25 $^{\circ}$ C 条件下, 饱和汞蒸气的浓度为 19.90 ng/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 用该法在贵州省万山汞矿等地的大气中气态总汞进行了测定。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%。

二、原子荧光光度法

1. 原子荧光光度法测定工业炉气中的砷^[18]

用原子荧光光度法测定砷, 较 Ag-DDC 光度法具有简单、快速、灵敏等特点。方法检测限为 2.13 ng/ml, 样品加标回收率为 95.2% ~ 97.6%, 相对标准偏差为 3.12% ($n=10$)。

(1) 主要试剂 硫脲-抗坏血酸混合溶液: 称取 12.5 g 硫脲, 加入 80 ml 纯水, 加热溶解, 待冷却后加入 12.5 g 抗坏血酸, 稀释至 100 ml。

硼氢化钾溶液: 称取硼氢化钾 7.0 g 溶于 1 g/L 的氢氧化钠溶液中。

砷标准贮备溶液: 含砷 1.0 mg/ml。

砷标准使用溶液, 含砷 0.2 mg/ml。

(2) 仪器 XDY-2A 型原子荧光光度计; 箱形电炉。

(3) 样品预处理 将采样的六连球管内的脱脂棉移入 400 ml 烧杯中, 用 2% 氢氧化钠的热溶液 40 ml 洗涤采样管和六连球内壁几次, 洗涤液与硼酸溶液一起并入原烧杯中, 加热煮沸数分钟。用布氏漏斗抽滤, 并用 2% 氢氧化钠洗涤烧杯和脱脂棉 3~4 次。将滤液移入 500 ml 容量瓶中, 加 3~4 滴酚酞指示剂, 先用 1+1 盐酸调至红色变浅, 再用 1+99 盐酸滴至酚酞红色刚刚褪去, 用纯水稀释至刻度, 摇匀, 备测定用。

(4) 测定

① 仪器条件。灯电流: 40 mA; PMT 负高压, 原子化高度: 8.5 mm; 原子化器温度: 1050 ℃; 载气流量: 400 ml/min; 屏蔽气流量: 1000 ml/min; 测量方式: 标准曲线法; 读数方式: 峰面积; 加液量 8 ml; 进样体积 2 ml。

② 标准曲线。吸取砷标准使用液, 0.00 ml, 0.50 ml, 1.00 ml, 1.50 ml, 2.00 ml, 2.50 ml 于 25 ml 比色管中, 加 HCl (1+1) 5.0 ml, 用纯水定容至刻度, 相当于砷浓度 0.00 ng/ml, 40.0 ng/ml, 80.0 ng/ml, 120.0 ng/ml, 160.0 ng/ml, 200.0 ng/ml。

吸取空白及样品溶液 10.0 ml 于 25 ml 比色管中, 分别向样品、空白及标准管中加入 HCl (1+1) 5.0 ml, 硫脲-抗坏血酸混合溶液 2.0 ml, 混匀测定。

2. 催化荧光法测定痕量铬 (VI)^[19]

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 μg/L, 测定范围为 0.01~0.16 mg/L Cr (VI)。该法已用于测定电镀液, 电镀废液, 电镀排放液中痕量 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 1.0 g/L 的贮备液, 用时稀释至 5.0 mg/L; 醋酸-醋酸钠缓冲溶液: pH3.85; 过氧化氢溶液: 30%; 罗丹明 B (RhB) 溶液: 1.0×10^{-4} mol/L; 所用试剂均为分析纯或优级纯。

(2) 实验方法 于 25 ml 容量瓶中加入 1.0 ml 1.0×10^{-4} mol/L 罗丹明 B 溶液、0.5 ml 30% 过氧化氢、0.4 ml pH3.85 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, 7 min 后取出, 流水冷却 3 min 终止反应。以 560 nm 为激发波长, 576 nm 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 $\Delta F = F_0 - F$ 。

(3) 样品分析 吸取适量样品溶液调 pH 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。

3. 垃圾渗滤液中 As 和 Hg 的流动注射蒸气发生非色散原子荧光光谱法测定^[20]

垃圾渗滤液样品，在低温下用硝酸-过氧化氢消化处理；硫脲-抗坏血酸将 As (V) 还原后测定样品中总 As；用 Hg 蒸气发生原子荧光光谱法测定 Hg。As 和 Hg 的检出限分别为 0.08 和 0.007 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差分别为 0.48% 和 0.85%（对 8.0 $\mu\text{g/L}$ 和 1.0 $\mu\text{g/L}$ Hg 标准溶液， $n=10$ ），100 ml 样品体积中分别加入 100 ng、200 ng、300 ng As (III) 时，回收率在 93%~107% 之间；100 ml 样品中 Hg 的标准加入量为 30 ng、60 ng、90 ng 时，回收率为 95%~106%。

(1) 主要仪器 瑞利 AF-610 非色散原子荧光光谱仪（北京瑞利分析仪器公司生产），仪器主要由流动注射蒸气发生装置、二级汽液分离器、原子化器、激发光源、荧光信号检测器、系统控制和数据读出等部分组成。

仪器主要操作条件：空心阴极灯电流 100 mA，辅助电流 20 mA；原子化器高度 7.0 mm；光电倍增管负高压 300 V。流动注射蒸气发生的主要条件为采样时间 8 s，积分时间 14 s。

(2) 主要试剂 As (III) 和 Hg 标准贮备液，质量浓度均为 1000 mg/L；盐酸、硝酸，分析纯；硼氢化钾 KBH_4 ，95% (W)，分析纯；氢氧化钾，分析纯；还原剂：质量浓度为 100 g/L 硫脲和 50 g/L 抗坏血酸的混合溶液；过氧化氢，分析纯。

(3) 样品处理 As 标准系列的配制 移取 10 ml 1000 mg/L As^{3+} 的储备液，转入预先加有 10 ml 浓盐酸的 100 ml 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，此溶液 As^{3+} 含量为 100 mg/L，依次逐级稀释至 100 $\mu\text{g/L}$ ，最后配制含 10% HCl 的 As^{3+} 标准系列：0.0 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 、8.0 $\mu\text{g/L}$ 。

Hg 标准系列的配制 取 10 ml 1000 mg/L Hg 储备液，转入预先加有 10 ml 浓盐酸的 100 ml 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，此溶液含 Hg 100 mg/L，依次逐级稀释至 100 $\mu\text{g/L}$ ，最后配制含 5% HCl 的 Hg 标准系列：0.0 $\mu\text{g/L}$ 、0.2 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 、0.8 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 。

样品处理 取 10 ml 待测样品于 100 ml 烧杯中，加入 5 ml 硝酸和 1 ml 过氧化氢，置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热 30 min，冷却后加入 5.0 ml HCl 后，再加入硫脲和抗坏血酸的混合还原溶液 2.0 ml，预还原 30 min 后，即可进行总 As 和总 Hg 的测定。

(4) 样品测定 对实际样品的测定，为了提高 As 和 Hg 测量的精度，采用标准校正曲线法。同时对每个样品取 3 份平行样测量，最后结果取平均值。

4. 用激光激发原子荧光光谱仪测定南极冰雪样品中铅含量^[21]

激光激发原子荧光光谱分析在待测元素的含量很低 ($< \times 10^{-9}$ g/ml 量级) 和样品量很少时，是痕量分析中被优先考虑的方法之一。

南极冰盖表层样品中铅元素的测量对于开展南极洲现代降雪中铅含量分布和对南极洲现代环境质量的研究与定量评价具有重要意义。由无火焰石墨炉原子化器，准分子激光器泵浦的脉冲染料激光器组成的、自行研制的原子荧光光谱仪，用其对 95 个南极冰雪样品中的铅进行了测量。其含量在 $(4 \times 10^{-12}) \sim (4.7 \times 10^{-11})$ g/ml 之间。方法的检测限为 0.2×10^{-12} g/ml，精密度为 7% ($n=15$)。

(1) 原子荧光光谱仪 激光系统由准分子激光器 (EMG202 MSC 型，LAMBDA PHYSIK 公司) 和脉冲染料激光器 (FL3002 型，LAMBDA PHYSIK 公司) 组成。准分子激光器的工作气体是氯化氙，激光波长为 308 nm，脉冲能量为 400 mJ，最大重复频率 150 次/s。染料激光器的谱线宽度为 0.0016 nm，与倍频晶体配合可输出 200~700 nm 的激

光, 脉冲宽度为 20 ns, 输出脉冲能量可达 40 mJ (实验中仅用 30 μ J)。使用棒式石墨炉 (即在直径 6 mm 的石墨棒上钻一直径 3 mm, 深 3 mm 的小孔作为原子化样品池)。荧光光谱仪的测量室直径为 150 mm, 高 140 mm, 有激光入射、出射和荧光探测 3 个窗口, 并有氩气、冷却水和石墨炉供电导线的接口, 一个由四个单透镜组成的荧光收集系统。通过单色仪的荧光用光电倍增管 (型号 GDB44) 探测。用一台 1024 道的电荷数字变换器来测量荧光信号。它能够把光电倍增管阳极输出的电流脉冲积分成与荧光信号成正比的电荷量, 然后将电荷量变换成数字, 经接口送到微机, 进行记录、显示和存储。

实验采用最佳激发波长 (283.3 nm) 和探测荧光波长 (405.8 nm)。用 1×10^{-6} g/ml 的磷酸铅作储备液, 使用时再用超纯水 (Milli-Q Plus 型净化器产生, 法国 Millipore 公司) 和亚沸蒸馏水逐级稀释至所需浓度, 作为标准溶液。用各种浓度的标准溶液系列: 9.0×10^{-12} g/ml、 18.0×10^{-12} g/ml、 36.0×10^{-12} g/ml、 72.0×10^{-12} g/ml 绘制标准曲线。

(2) 南极冰雪样品中铅含量的测量 由于每份样品仅有几毫升到 30 ml, 而且铅含量又低, 为避免沾污或损失, 不进行任何化学操作。从冷冻箱中取出样品瓶放在室温下慢慢融化后, 将 2~3 ml 样品倒在干净的塑料杯内, 立刻进行测量 (每次测量的取样量为 20 μ l)。将样品的测量值和标准溶液的测量值比较, 即可得到所测样品中铅的含量。

5. 气动进样原子荧光法测定环境水样中痕量汞和砷^[22]

以硼氢化钾为还原剂原子荧光光度法测定环境水样中的汞和砷, 测汞时 KBH_4 -KOH 浓度为 0.01%~0.0005%。样品中王水浓度 3% (V/V), 检测限为 5.8×10^{-3} μ g/L; 测砷时 KBH_4 -KOH 浓度为 2.6%~1.0%, 样品时盐酸浓度 5% (V/V), 检测限为 4.9 μ g/L。

(1) 仪器与试剂 XGY-1012 原子荧光分析仪 (带气动进样装置)。

汞标准溶液: 准确称取在硅胶干燥器中放置过夜的氯化汞基准试剂, 以 0.05% 重铬酸钾溶液 (含硝酸 5%, V/V) 溶解后制成 100.0 μ g/ml 的汞贮备液, 用时以稀王水稀释为所需浓度。

砷标准溶液: 将三氧化二砷基准试剂于 110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h 后准确称取, 以少量 20% 氢氧化钠溶液溶解后再以稀硫酸中和, 以水定容制成 1.00 mg/ml 的砷标准溶液, 用时以稀盐酸稀释为所需浓度。

硼氢化钾-氢氧化钾溶液: 测汞用溶液为 0.01%~0.0005% 水溶液。测砷用溶液则浓度为 2.6%~1.0% 溶液。配制时将氢氧化钾全部溶解后加入相应的硼氢化钾即制成相应的溶液。

载流: 0.0002 mol/L 盐酸溶液。

王水: 王水制成后稀释成 3% (V/V) 的溶液。

盐酸: 以浓盐酸制成 5% (V/V) 的溶液。

所有试剂均为分析纯, 所用水为二次交换蒸馏水。

(2) 试验方法

① 校准曲线的制作: 取适量汞、砷储备溶液, 分别以 3% (V/V) 王水和 5% (V/V) 稀盐酸逐级稀释成所需浓度, 测定原子荧光峰面积与浓度的关系即可。

准确量取过滤后的环境水样 5.0 ml 于比色管中, 加入 5.0 ml 6% (V/V) 王水, 摇匀后放入沸水浴中加热 40 min, 取出冷却后即可测定汞。同时测定试剂空白。

准确量取过滤后的环境水样 5.0 ml 于比色管中, 加入 5.0 ml 10% (V/V) 盐酸, 摇匀后静置 40 min 即可测定砷。同时测定试剂空白。

② 仪器的工作条件：测汞时汞空心阴极灯主电流 50 mA，辅助电流 0 mA，负高压为 230 V；测砷时砷空心阴极灯主电流为 50 mA，辅助电流为 50 mA，负高压为 185 V；炉温为 200 ℃；氩气流量为 200 ml/min。

(3) 加标回收测定 用该法对长江水样和玄武湖水样进行加标回收试验，相应汞加标量为 0.50 $\mu\text{g/L}$ ，砷加标量为 40.0 $\mu\text{g/L}$ 。测得的加标回收率汞为 88%~110%之间，砷则在 92%~105% 范围内。

三、分光光度法

1. 氯酸钾氧化鸡冠花红催化光度法同时测定钒(V)、铬(VI)^[23]

硫酸介质中，以柠檬酸作活化剂，钒(V)、铬(VI)催化氯酸钾氧化鸡冠花红褪色，同时测定钒(V)和铬(VI)。钒(V)、铬(VI)测定的线性范围分别为：0~8 $\mu\text{g/L}$ 和 0~0.6 mg/L ；检出限分别为 $1.79 \times 10^{-7} \text{ g/L}$ 和 $2.36 \times 10^{-5} \text{ g/L}$ 。

该法用于测定环境水样、钢样及废水中钒(V)和铬(VI)。回收率分别为 93%~105% 和 95%~108%；相对标准偏差分别为 2.5% 和 3.3%。

(1) 仪器与试剂 HP 8453 紫外可见阵列二极管分光光度计；722 光栅光度计；CS501 超级恒温器。

钒(V)标准溶液：用分析纯 NH_4VO_3 配制 1.00 g/L 标准贮备液，用时稀释为 100 $\mu\text{g/L}$ 工作液；铬(VI)标准溶液：用分析纯 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 配制 1.00 g/L 标准溶液，用时稀释为 10 mg/L 工作液。3.0 $\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ ；0.3 mol/L KClO_3 ；1.0 mol/L 柠檬酸钠；0.05% 鸡冠花红水溶液。所用试剂均为分析纯，实验用水均为蒸馏水再通过石英亚沸蒸馏水器的二次水。

(2) 实验方法 于一系列配对的 10 ml 具塞刻度比色管中，分别加入 0.75 ml 鸡冠花红，1.5 ml H_2SO_4 ，2.0 ml KClO_3 ，1.0 ml 柠檬酸钠，向第一支试管中加入 80 ng V(V) 或 6 $\mu\text{g Cr(VI)}$ ，第二支为试剂空白，均用水稀释至刻度，摇匀。取一对试管同时放入沸水浴中加热 6 min 或 9 min，在冷水中冷却 5 min，用 1 cm 比色皿，水为参比，在 520 nm 波长处测量催化体系的吸光度 A 和非催化体系的吸光度 A_0 ，以二者差值 ΔA 进行定量测定。

(3) 样品分析 环境水样用 H_2SO_4 酸化，加热浓缩 10 倍后直接测定。废水及钢样按有关文献处理后测定。

2. 测定电镀废水痕量 Cr(VI) 的光度法^[24]

在硝酸介质中，偶氮胂Ⅲ与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的褪色反应具有高的灵敏度，Cr(VI)测定的线性范围为 0.0~40.0 $\mu\text{g/L}$ ，相关系数为 0.9985。该法用于电镀废水中 Cr(VI)的测定，加标回收率为 95.5%~106.7%，相对标准偏差 0.7%~1.2%之间。

(1) 主要试剂和仪器 722 型分光光度计（上海第三分析仪器厂）；PHS-3C 型酸度计（上海第二分析仪器厂）；CS-501 型超级恒温槽（重庆四达实验仪器厂）。

Cr(VI)标准溶液：称取分析纯 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.5000 g，用去离子水配成 1 g/L 的贮备液。用时再配成 0.5 mg/L 的工作溶液；偶氮胂Ⅲ溶液为 0.5 g/L 的水溶液。

(2) 实验方法 取一定量的 Cr(VI)标准溶液于 50 ml 容量瓶中，加 11.0 ml 0.5 g/L 的偶氮胂Ⅲ溶液，8.0 ml，20% 的硝酸溶液，用去离子水稀释至刻度，摇匀，在沸水中加热 10 min，用流水迅速冷却至室温，在 520 nm 波长处，用 1 cm 比色皿，以去离子水作参比，分别测定试剂空白和褪色溶液吸光度 A_1 和 A_2 ，并计算 $\Delta A (A_1 - A_2)$ 值。

(3) 样品分析 准确移取 1.0 ml 电镀废水于 150 ml 的烧杯中，加入 1 ml 浓硝酸，在电

炉上加热消解。冷却后加入 0.1 ml 浓硝酸, 0.1 ml 高氯酸, 继续加热消解至冒白色浓烟, 取下冷却, 加入 25 ml 去离子水溶解析出物, 煮沸 10 min, 冷却, 用 NaOH 溶液调节至弱酸性, 用快速滤纸过滤, 将滤液收集于 50 ml 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀。吸取此试液 5.0 ml 通过 732⁺强酸性型阳离子交换树脂, 使铬(VI)与其他阳离子分离。流出液和洗涤液定容于 500 ml 容量瓶中, 作为待测液, 另取 10 ml 经除铬以后的电镀废水按上述方法处理, 并稀释至 100 ml 作为待测液。以下按实验方法分别测定。同时进行加标回收实验。

3. 催化动力学光度法测定痕量铜(II)^[25]

在磷酸介质中, 基于铜(II)催化过氧化氢氧化偶氮胂 I 褪色反应而建立动力学光度法测定痕量铜(II)、方法线性范围为 0~100 $\mu\text{g/L}$, 检出限为 $2.79 \times 10^{-9} \text{ g/ml}$ 。该法用于水样、电镀液和发样中铜(II)的测定, 相对标准偏差为 0.7%~4.7%, 标准加入回收率为 97.8%~104.2%。

(1) 主要仪器与试剂 722 型光栅分光光度计(上海第三分析仪器厂), GBC-916 型紫外可见分光光度计(澳大利亚 GBC 公司), HHS 型电热恒温水浴(江苏岸头科教仪器厂)。Cu(II)标准溶液: 准确称取高纯铜粉(99.999%) 0.0500 g, 以 1+2 的 HNO_3 溶解, 转移定容于 50 ml 容量瓶内, 此液含 Cu(II) 1.0 g/L; 再稀释至含 Cu(II) 1.0 mg/L 的工作液。偶氮胂 I (AsA I) 溶液: 准确称取 0.5923 g AsA I, 以水溶解于 100 ml 容量瓶内, 浓度为 0.01 mol/L; 使用时稀释 10 倍, 得 0.001 mol/L 工作液。过氧化氢溶液: 3% 水溶液。磷酸溶液: 0.02 mol/L, 所用试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。玻璃器皿使用前用 1+1 的 HNO_3 浸泡处理。

(2) 实验方法 取两只 25 ml 具塞比色管, 分别加入 1.0 ml AsA I 溶液, 1.5 ml H_3PO_4 溶液, 其中一只加定量的 Cu(II) 标准溶液(吸光度为 A), 另一只不加(吸光度为 A_0)。然后各加入 3% H_2O_2 5 ml, 用水稀释至 25 ml 刻度处, 摇匀, 放入 80 $^\circ\text{C}$ 水浴中, 半启塞加热 8 min 取出, 迅速用流水冷却 5 min, 终止反应。以水作参比, 用 1 cm 比色皿在波长 500 nm 处分别测定 A_0 和 A , 计算 $\Delta A = A_0 - A$ 值。

(3) 样品分析 天然水各取 250 ml, 加 10 ml 浓 H_2SO_4 , 蒸至近干, 加适量水溶解, 用 NaOH 调 pH=6~7, 以水定容至 50 ml。分取浓缩后水样 10 ml 于分液漏斗中, 按文献萃取分离, 除去 Fe^{3+} 、Cr(VI) 干扰, 以水定容 50 ml, 摇匀作待测液, 电镀液取样 10 ml, 同上萃取分离后, 定容 50 ml 备用。发样用丙酮脱脂、蒸馏水洗涤烘干后, 称取 0.5 g, 加 10 ml HNO_3 受泡 4 h, 加热溶解, 再加入 HClO_4 1 ml, 继续消化至溶液无色并冒白烟, 冷却后用 10 ml 水冲洗转移至分液漏斗中, 同上处理, 定容 50 ml。

移取适量上述经过处理的待测液于比色管中, 按实验方法进行测定, 同时作标准加入回收试验。

4. 工业废水中微量铜(II)和氰化物的流动注射光度分析^[26]

建立了一套以流动注射光度分析为基础的工业废水中 Cu^{2+} 和 CN^- 快速、自动分析方法和装置。对两种离子的测定频率为 60 样/h, 相对标准偏差 < 1.0%, 工作曲线的 r 值 ≥ 0.9999 ; 最低检出浓度分别为: Cu 0.4 mg/L, CN^- 0.06 mg/L; 水样加标回收率在 98%~101% 之间。

(1) 仪器装置 LZ1010 型八通道蠕动泵, LZ1020 型自动采样阀(沈阳肇发自动分析研究所); 721 分光光度计(上海第三分析仪器厂); FIA-T01 型温控器(北京信通科仪公司); 数据处理仪(自制)。

(2) 主要试剂 测 Cu^{2+} 试剂: 载液 C 为含有 0.2% EDTA 与 0.5% 柠檬酸铵的氨缓冲溶液 ($\text{pH}=8.2$); R 为 0.2% Na-DDTC 水溶液; 测 CN^- 试剂: 载液 C 为含有 0.04% 氯胺 T 的磷酸盐缓冲溶液 ($\text{pH}=7.0$); R 为 1.25% 异烟酸与 0.2% 吡唑啉酮混合液 (临用时混合)。

(3) 实验方法 连接好 FIA 流路, 依次开启蠕动泵, 分光光度计和数据处理仪。

Cu^{2+} 的测定: 将测 Cu^{2+} 试剂 C 和 R 引入 FIA 流路, 待基线稳定后, 启动采样阀, 采样和进样时间分别为 3 s 和 25 s, 在选定的波长下进样测定。由数据处理仪计算并显示 (或打印) 最终结果。

CN^- 的测定: 开启温度控制器, 控制测试体系温度在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, 将测 CN^- 试剂 C 和 R 分别引入 FIA 流路。以下操作同测 Cu^{2+} 。

(4) 实际水样分析 采取 4 组含 Cu^{2+} 和 CN^- 的电镀废水水样。水样按国家环保局《水和废水监测分析方法》中有关方法, 分别经过过滤、消化及预蒸馏等前处理后, 上机进样测定。测定结果表明, 方法可满足工业废水分析的要求。

5. 催化光度法测定水中痕量铜^[27]

用抗坏血酸还原酸性铬蓝 K 的反应, 在 2,2'-联吡啶活化下被 Cu^{2+} 催化加速, 可用于测定痕量的铜。方法的线性范围是 $0.00\sim 1.2\text{ ng/ml}$, 相关系数为 0.997; 检出限为 $1.8\times 10^{-11}\text{ g/ml}$, 11 次空白实验求得标准偏差 3.2×10^{-3} 。

(1) 仪器与试剂 酸性铬蓝 K (0.50 mmol/L); 10% (V/V) 的乙醇溶液; Cu^{2+} 标准溶液 ($0.010\text{ }\mu\text{g/ml}$); 用 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配成的操作液; 2,2'-联吡啶: $1.6\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 的乙醇溶液; 抗坏血酸: 20 g/L 的水溶液 (现配)。所用试剂均为 A·R 级以上, 实验用水: 一次蒸馏通过阴阳离子交换树脂后再用玻璃器皿蒸馏。

(2) 实验方法 选取 2 支 10 ml 具塞比色管, 其中一支加入 8 ng 铜, 再分别加入酸性铬蓝 K 1.50 ml, 2,2'-联吡啶 1.40 ml, 抗坏血酸 1.00 ml, 定容至刻度。摇匀后半启盖放入 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 沸浴中加热 16 min, 取出, 流水冷却 3 min。用 1 cm 比色皿以水为参比于 530 nm 波长处测定非催化反应的 A_0 和催化反应的 A , 计算 $\lg(A_0/A)$ 。

(3) 样品分析 用该法对一次蒸馏水和自来水中痕量铜进行标准加入法测定。回收率在 96%~98% 之间。相对标准偏差为 2.0%~2.14% 之间。

6. 镉-溴化物-罗丹明 B 高灵敏显色反应—离心光度法测定镉^[28]

用镉-溴化物-罗丹明 B 高灵敏显色反应离心光度法测定痕量的镉。该体系络合物 $\lambda_{\text{max}}=560\text{ nm}$, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{560}=5.06\times 10^8\text{ L/mol}\cdot\text{cm}$, Cd^{2+} 浓度 (0.10×10^{-2})~(1.0×10^{-2}) $\mu\text{g}/10\text{ ml}$ 呈线性关系, 该法已用于血清和水中痕量镉的测定。

(1) 试剂与仪器 镉 1.00 mg/ml : 将 CdO 溶于硝酸中, 逐级稀释配制成 1.00×10^{-2} 和 $1.00\times 10^{-3}\text{ mg/L}$ 的工作溶液; 溴化钾 3.0 mol/L 水溶液; 分析纯 (广州试剂商店) 常温陈化半年, 经陈化后显色灵敏度高于未陈化的, 其原因待研究; 罗丹明 B (RB) $1.00\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 水溶液, 过滤。

721 型分光光度计, PHS-2C 酸度计; 800 型离心沉淀器。

(2) 实验方法 取 Cd^{2+} $0.0010\sim 0.0100\text{ }\mu\text{g}$ 于 10 ml 离心管中, 加入 3.0 mol/L KBr 1.5 ml , 加入 $1.00\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ RB 3.0 ml , 加水至 10 ml, 倒入小烧杯中调节 pH 值为 1.70, 然后倒回原离心管中, 放置 70 min, 置离心管于离心沉淀器离心 10 min (3500 r/min), 取出离心管用玻璃毛细管把溶液真空抽吸除去, 粘附在管壁上的络合物沉淀用 10.0 ml 无水乙醇溶解, 以同样的条件制备试剂空白作参比, 于 560 nm 波长处用 0.5 cm 比色皿测定吸

光度。

(3) 样品分析

① 华侨大学井水分析：每次取水样 2.00 ml 按实验方法直接测定，并与浮选一原子吸收法相对照，两法测得结果相接近，相对标准偏差 RSD% 为 2.9% ($n=6$)。

② 人血清样分析：取血清样 0.50 ml 于小烧杯中，加入 2 ml 浓硝酸消化，加热至近干，用 0.15 mol/L 硝酸 1.0 ml 溶解，然后按实验方法测定。加标回收率为 96%—102%。

7. 以偶合反应流动注射化学发光法测定铅¹²⁹

基于 Pb(II) 能置换出 Fe(II)-EDTA 络合物中的 Fe(II) 和 Fe(II)-鲁米诺-溶解氧产生化学发光的反应，而建立置换偶合反应流动注射化学发光测定痕量铅的方法。方法线性范围 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ g/ml，相对标准偏差为 2.5% ($n=11$, $c=10^{-6}$ g/ml)，检出限为 2×10^{-8} g/ml。用巯基棉预分离，用于污水样中铅的测定，取得满意的结果。

(1) 仪器与试剂 化学发光分析仪 (组装)，PHS-3C 型酸度计 (上海第二分析仪器厂)。铅 (II) 的标准溶液 (100.0 mg/L)；铁 (II) 溶液 (0.01 mol/L)；EDTA 溶液 (0.01 mol/L)；EDTA-Fe(II) 络合物 [$c_{Fe}=1 \times 10^{-5}$ mol/L, EDTA/Fe(II)=1:1]；准确移取 1 ml 0.01 mol/L Fe(II) 溶液和 1 ml 0.01 mol/L EDTA 溶液于 1 L 容量瓶中，用水稀释至刻度，室温放置 24 h 后再使用；鲁米诺贮备液 (10^{-3} mol/L)。所用水为二次蒸馏水，试剂除鲁米诺外均为分析纯以上。

(2) 实验方法 将摩尔比为 1:1 Fe-EDTA 络合物与微酸性的铅 (II) 溶液 (pH=3) 经三通混合于盘管 L 中，反应后经六通阀定量注入碱性鲁米诺载流中，由铅 (II) 置换生成的 Fe(II) 与碱性鲁米诺和溶解氧反应产生化学发光。光强由光电倍增管检测，记录仪记录发光信号。

(3) 样品分析 污水样先过滤，除去悬浮物，滤液调至 pH=5.00，流至巯基棉柱进行分离，然后用 0.1 mol/L 硝酸洗脱，并用 0.1 mol/L 氢氧化钠中和洗脱液至 pH=3，按实验方法测定。

8. 痕量 Ni(II) 的 4-(5-氯-2-吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯显色树脂相分光光度法测定¹³⁰

树脂相分光光度法在痕量分析中正日益受到重视。在 pH=9.0 碱性介质中，Ni(II) 定量地交换吸附在负载了 4-(5-氯-2-吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯的强酸性阳离子交换树脂上而显色，可进行树脂相分光光度法测定痕量 Ni(II)，最大吸收波长 $\lambda_{\max}=535$ nm，表观摩尔吸光系数 $\epsilon=1.2 \times 10^5$ L/mol·cm。Ni(II) 量在 0~0.44 mg/L 范围内符合比尔定律，相关系数为 0.9993，该法用于水样中痕量 Ni(II) 的测定，分析结果的准确和精密度均较好。

(1) 仪器与试剂 721 型分光光度计 (上海第三分析仪器厂)；ICPQ-1000 型多通道等离子体发射光谱仪 (日本岛津)；PHS-3 数字式酸度计；磁力搅拌器，

Ni(II) 标准贮备液：准确称取 0.4784 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 置于 100 ml 烧杯中，溶解于水后，加 33% 硫酸 2.0 ml，移入 100 ml 容量瓶中，用水定容，配成含 Ni(II) 1.000 g/L 贮备液，用时稀释成 10 mg/L 工作溶液；5-Cl-PADAB 溶液：0.03% (W/V) 的乙醇溶液； $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -NaOH 缓冲溶液：称取 19.07 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶于 800 ml 水中，用 NaOH 溶液调 pH 值为 9.0，加水至 1 L；NaF 溶液：5% (W/V)；硫脲溶液：5% (W/V)，强酸性阳离子交换树脂 (包头市第三化工厂，001×8 型)：按常规方法处理备用。所使用试剂均为分析纯，实验用水为二次蒸馏水。

(2) 实验方法 在 pH=9.0 的碱性介质中，以 0.03% (W/V) 的 5-Cl-PADAB 溶液

0.5 ml 与 1.200 g 阳离子交换树脂的比例混合, 搅拌至 5-Cl-PADAB 全部被树脂吸附, 然后用水冲洗, 制成螯合树脂, 用水浸泡备用。

准确移取一定量 Ni(II) 工作溶液于 25 ml 容量瓶中, 加 5.0 ml $\text{pH} = 9.0$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -NaOH 缓冲溶液, 用水定容至刻度, 摇匀。将该溶液倒入盛有 1.2000 g 已吸附了 0.5 ml 0.03% (W/V) 的 5-Cl-PADAB 显色剂的强酸性阳离子交换树脂的 100 ml 烧杯中, 搅拌吸附 20 min。然后将交换吸附好的树脂浆装入 0.5 cm 比色皿中, 以空白树脂为参比, 在 535 nm 波长处测定树脂相有色络合物的吸光度。

(3) 水样分析 分别取内蒙古达赉湖水、呼和浩特市地下水和内蒙古地段黄河水 500 ml, 加入 1.0 ml 5% (W/V) NaF 和 1.0 ml 5% (W/V) 硫脲溶液, 按实验方法测定吸光度。另取 500 ml 水样, 加入不同量的 Ni(II) 标准溶液, 按所选择的条件进行试验, 计算回收率。分析结果表明, 该法与 ICP 法结果吻合较好; 回收率在 78% ~ 123% 之间。

9. 催化动力学光度法测定痕量锰^[31]

基于在弱酸介质中, 锰(II) 催化高碘酸钾氧化亮绿的反应, 建立了动力学分光光度法测定痕量锰(II) 的方法。方法的检出限为 8.56×10^{-10} g/ml, 测定线性范围为 0 ~ 0.6 $\mu\text{g}/25$ ml。相关系数为 0.9998, 该法直接用于化学试剂、食品、人发和水样中痕量锰的测定, 均获得满意的结果。

(1) 主要试剂与仪器 锰标准溶液: 用硫酸锰配制锰含量为 1.0 mg/ml 的贮备液, 工作液稀释为 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$; HAc-NaAc 缓冲溶液: $\text{pH} = 4.9$; 亮绿溶液 1.0×10^{-3} mol/L, 所用试剂均为分析纯以上, 分析用水为去离子水。

721 型分光光度计; 501 型超级恒温器; PHS-2 型酸度计。

(2) 实验方法 分别吸取亮绿溶液 1.0 ml 于两支 25 ml 刻度比色管中, 一支加入适量的锰标准溶液, 另一支不加, 然后各依次加入缓冲溶液 2.0 ml, 高碘酸钾溶液 3.0 ml, 并用去离子水稀释至 25 ml, 盖紧塞子, 摇匀, 放入恒温器中 (90 $^{\circ}\text{C}$ 水浴) 加热 14 min, 取出迅速放入冰水中冷却 5 min, 在 1 cm 比色皿中用水作参比, 于 $\lambda = 640$ nm 处测非催化反应溶液吸光度 A_0 和催化反应吸光度 A , 并计算相应 $\Delta A = A - A_0$ 值。

(3) 样品测定 将适量人发洗净, 放入丙酮液中浸泡 12 h, 然后冲洗、烘干, 称取 2.5 g 加入二酸消解液 ($\text{HNO}_3:\text{HClO}_4 = 3:5$) 约 7.0 ml 浸泡 24 h 后加热消解, 蒸至近干, 用去离子水稀释, 定容 50 ml, 摇匀, 分取适量按实验方法测定。

过硫酸钾样称取 2.5 g 置于瓷坩埚中, 用少量水润湿后水浴蒸干, 放入马弗炉中灼烧至 700 $^{\circ}\text{C}$, 并保持 10 min, 取出冷却, 用水溶解, 定容, 分取适量按实验方法测定。

水样 (自来水) 取后, 经浓缩处理, 然后直接按实验方法测定。

面粉和大米食品样品, 分别称取 5.0 g 于锥形瓶中, 依次加入 1 + 1 的 HNO_3 溶液 30 ml、高氯酸溶液 10 ml, 盖上表面皿, 浸泡过夜, 然后在电热板上加热分解, 在加热过程中逐渐加入 30 ~ 40 ml 1 + 1 的 HNO_3 溶液, 直至样品全溶, 再加入 15 ml 高氯酸至冒烟, 灼烧至湿盐块, 然后以水定容, 分别取适量按实验方法测定。样品加标回收率在 97.0% ~ 101.4% 之间, 相对标准偏差为 1.41% ~ 5.75% 之间。

10. 4,5-二溴洋茉莉基荧光酮光度法测定土壤中有效铝^[32]

用自行合成的 4,5-二溴-2,3,7-三羟基-9-洋茉莉基-6-荧光酮 (DBPIF), 在 $\text{pH} = 3.0 \sim 4.0$ 的弱酸性介质中和 Mo(VI) 及氯化十六烷基吡啶 (CPC) 形成 1:1:1 的三元配合物。配合物最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}} = 541.5$ nm, 表观摩尔吸光系数 ϵ 为 8.1×10^4 L/mol·cm, MoO_4^{2-} 浓度在

0~15 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ 范围内符合比耳定律, 方法用于土壤中 Mo 的测定, 获得较好结果。

(1) 仪器和试剂 U-3400 型分光光度计 (日立); 721 型分光光度计, DBPIF 0.05% 乙醇溶液 (W/V) (自制); 钼的标准溶液: 准确称取 $\text{GR}\cdot\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.2522 g, 溶于水, 定容成 1 L, 贮备液浓度为 100 $\mu\text{gMo}/\text{ml}$, 吸取 1 ml 稀释至 100 ml 得 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Mo (VI) 的标准溶液, 氯化十六烷基吡啶 (CPC) 1.5% (W/V), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 土壤浸取液: 称取 $\text{A}\cdot\text{R}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 24.9 g, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 12.6 g, 溶于 1000 ml 容量瓶中, 调节 pH 值为 3.3; 邻苯二甲酸氢钾-HCl 缓冲液; pH=3。

(2) 实验方法 在 25 ml 容量瓶中, 加入一定量的 Mo 标准溶液 (0~15 μg), 加入邻苯二甲酸氢钾-HCl 缓冲溶液 (pH=3) 3 ml, 1.5% CPC 溶液 2 ml, 0.05% DBPIF 3 ml, 摇匀, 放置 10 min, 用蒸馏水稀释至刻度。摇匀, 选择 $\lambda_{\text{max}} = 541.5\text{ nm}$ 为测定波长, 1 cm 比色皿, 以试剂为空白, 测定吸光度。

(3) 土壤中有效钼的测定 将通过 2 mm 筛孔的风干土壤 25 g 置于 500 ml 的锥形瓶中, 加入 250 ml 草酸-草酸铵溶液, 加瓶塞后充分摇动, 旋转过夜, 过滤。滤液在蒸发皿中蒸发至近干 (近干时, 应降低温度以免溅失)。然后放入高温电炉于 450 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧以破坏有机物 (不能超过 500 $^{\circ}\text{C}$, 否则会引起钼酸损失)。冷却后, 用 6 mol/L HCl 5 ml 溶解, 过滤于 50 ml 容量瓶中, 用蒸馏水洗涤烧杯和滤纸, 最后定容, 摇匀, 即为分析样品溶液。

取上述样品溶液 10 ml 至 25 ml 容量瓶中, 以下按实验方法测定吸光度。用同样的方法配制系列标准溶液, 绘制工作曲线, 并求出土壤中有效钼的含量。

11. 用巯基棉富集, 鲁米诺-双氧水-铬 (III) 化学发光体系监测环境水样中痕量砷^[33]

先利用巯基棉对砷的分离富集, 再用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在强酸性介质中氧化 As(III) 而生产 Cr^{3+} , 产生的 Cr^{3+} 催化鲁米诺- H_2O_2 化学发光, 其发光强度与被测砷 (III) 浓度在 $(1\times 10^{-10})\sim(1\times 10^{-5})\text{ g}/\text{ml}$ 范围内成良好线性关系。方法检出限为 $6.0\times 10^{-12}\text{ g}/\text{ml}$ 。该方法对实际水样的测定, 取得满意的结果。

(1) 仪器设备 FC-878 型流动注射式化学发光仪、pH-3 型 pH 计、台式记录仪。

(2) 主要试剂 As(III) 标准溶液 ($10^{-4}\text{ g}/\text{ml}$): 用三氧化二砷配制, 盐酸酸化至 0.1 mol/L。

As(V) 标准溶液 ($10^{-4}\text{ g}/\text{ml}$): 用砷的三钠盐配制, 盐酸酸化至 0.1 mol/L。

还原剂: 碘化钾(20%)-硫脲(2%), 现用现配。

巯基棉按有关文献制备。

巯基棉管的制备: 取 0.1 g 巯基棉装填入 $8\times 100\text{ mm}$ 长颈漏斗中, 巯基棉长约 80 mm, 鲁米诺贮备液 ($1.25\times 10^{-2}\text{ mol}/\text{L}$): 称取 2.1946 g 鲁米诺, 将其用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶解, 并定容于 1000 ml 容量瓶中, 放置 3 天后方可使用。

鲁米诺分析液 ($2.5\times 10^{-4}\text{ mol}/\text{L}$): 移取 2.00 ml 贮备液于 100 ml 容量瓶中, 用 pH=11 的 Na_2CO_3 缓冲液定容至刻度。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 分析液 ($5\times 10^{-2}\text{ mol}/\text{L}$): 将 7.35 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 用蒸馏水溶解于 500 ml 的容量瓶中定容, 使用时用蒸馏水稀释至所需浓度。

H_2O_2 分析液 ($4\times 10^{-2}\text{ mol}/\text{L}$): 移取 0.4 ml H_2O_2 于 100 ml 的容量瓶中, 加入 1 ml 0.1 mol/L 的 EDTA, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。此溶液现用现配。

所用试剂均为 A·R 级，水为一次蒸馏水。

(3) 实验方法

① 总砷的吸附：取 100 ml 水样于烧杯中，用已纯化的盐酸酸化到 1 mol/L，加入 2 ml 还原剂，混匀，水浴加热 5~7 min（水温低于 80 ℃）使 As（V）还原为 As（III），转移至分液漏斗中，以低于每分钟 2 ml 的流速通过预先经 1 mol/L 盐酸浸泡过的巯基棉管，滤毕用少量 1 mol/L 盐酸吹洗巯基棉，并压挤，供洗脱测定砷。

砷（III）的吸附，水样的处理及操作均同上，不同仅在于不用加还原剂及水浴加热。

巯基棉管的洗脱：将上述吸附的巯基棉管架在事先盛有 2 ml 水的小烧杯中，用 3 ml 温热的浓 HCl，分 3 次加入，待每次自然缓慢流下后，用洗耳球吹净残存液。

② 试液配制：将一定量的砷标准溶液或洗脱液置于小烧杯中，加入 5 ml 所需浓度的 $K_2Cr_2O_7$ 和 1 ml 1 mol/L 的 H_2SO_4 （洗脱液可不加）加热 10 min，然后加入 1 ml 0.1 mol/L 的 EDTA，转移到 50 ml 的容量瓶或 25 ml 比色管中调 pH=2.5，用蒸馏水稀释至刻度。

③ 测定方法：根据所测砷试样浓度选定仪器的各项参数，鲁米诺分析液和现配的 H_2O_2 溶液，分别从输液管中输入反应池，As（III）试液由试样管以流动注射法输入反应池，用记录仪测定其发光强度，以相对峰高定量。

(4) 样品分析 分别对自来水、水源水、清洁渠水、污染河水等水样 5 次测定结果：As（III）、As（V）的 RSD 分别为 0.9%~8.5%、2.3%~16.7%；回收率分别为 95%~110%，90%~105%。

四、电化学分析法

1. 微分脉冲极谱法测定烟煤中的铀^[34]

铀化合物常含在烟煤中。当煤燃烧的时候，铀和其他无机物被富集在煤灰中。铀的回收对安全和经济都是重要的，为此往往需要了解煤及煤灰中铀的含量。

用硫代乙酰胺的热乙醇溶液沉淀分离大部分干扰离子后，用噻吩甲酰三氟丙酮（TTA）、磷酸三丁酯（TBP）和甲基异丁基酮（MIK）进行萃取，这是它们具有协同效应，随后铀离子以 1.0 mol/L TRIS-HCl 作支持电解质，用微分脉冲极谱测定。其结果与用 4'-（2-吡啶偶氮）间苯二酚（PAR）光度法测得结果相吻合。

(1) 样品制备 煤样品被研磨至约 100 目，并将 4.0 g 粉末置瓷坩埚中，在 750 ℃ 燃烧。残渣转移至含有 10 ml 蒸馏水和 15.0 ml 浓 HCl 和 HNO_3 （1:1）混合液的 Teflon 管中，将它置于不锈钢消化弹中，在 110 ℃ 保持 2 h，冷却后，过滤样品，弃去 SiO_2 残渣。

(2) 干扰物质的分离 硫代乙酰胺乙醇溶液（TAA）2%（W/W）（Aldrich），用于沉淀和以 Mo、As、Pb、Cd 和 Hg 的硫化物在约 60 ℃ 分离，过滤和用蒸馏水洗以后，滤液中含有 UO_2^{2+} ，调节 pH 值至 3.5，仍含有 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和痕量 Mo（VI）、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的滤液转移至分液漏斗中，用 10.0 ml 20%（V/V）在甲基异丁基酮（MIK，Merck）中的 TBP（磷酸三丁酯）（Aldrich），0.5 mol/L TTA（噻吩甲酰三氟丙酮）（Sigma）混合液振荡 15 min 进行液-液萃取，重复操作 5 次。用 25%（W/V）乙酸铵（Merck）从总体积（50 ml）有机相中进行反萃取。

(3) 微分脉冲极谱法（DPP）测定铀酰离子 移取 1.0 ml 萃取物水溶液于含有 10.0 ml 支持电解质的极谱池中（0.1 mol/L TRIS-HCl），[TRIS 三（羟基）甲胺] 和 2.0 ml 纯汞，用纯氮气除氧 10 min 后，以后面的条件进行 DPP 测定：极谱仪（Radclikis-Hungary-OH-107），参比电极（铂丝），扫描速度（ $2mV \cdot s^{-1}$ ），脉冲振幅（ $50 mV \cdot s^{-1}$ ），灵敏度

(0.2 μ A)、汞滴时间 ($t = 2$ s)。

加入硝酸铀标准溶液 (硝酸铀酰六水合物, Merck) 后重新测定, 以定量测定样品中铀的浓度, 加到极谱池的铀标准溶液在 $1 \sim 5 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 范围内, 是由稀释贮备液 [$1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (UO_2^{2+})] 制备。用基准样 S_4 (International Atomic Energy Agency), 一低等级的铀矿 (沥青铀矿), 含 U_3O_8 0.378%, 以同样的操作核对提供方法的精密度和准确度。

(4) 铀酰离子的光度测定 为了将 DPP 和光度法比较, 用 Grudpar et al. 的方法, 将萃取物水溶液和 PAR 络合反应测定铀酰离子。用 UV-VIS-GBC-918 光度计测定, 测定粉红色的络合物 ($\lambda = 530 \text{ nm}$)。

2. 用萃取伏安法同时测定土壤和阔叶样品中的镍和钴^[35]

Ni 是有毒的痕量金属, 而 Co 是一重要的元素。因此对这种金属在陆地和水环境生态系统的状态和行为应进行生态化学和生态毒理学方面的研究, 尤其是 Ni 还是环境监督, 食品控制、职业医学、毒性和保健学中毒金属的一个重要元素。这就需要有效、可靠、高灵敏的痕量分析方法。

同时伏安法测定 Ni 和 Co 是基于 Ni 和 Co 被萃取进入甲基异丁基酮后, 在单一的 0.2 mol/L HCl-NaAc pH3.0 的溶液中, 黄原酸 Ni (II) 和黄原酸 Co (II) (丙黄酸钾 PPX) 在 -0.75 V 电位的悬汞滴电极上吸附累积, 再用微分脉冲方式, 负方向电位扫描时, 分别在 -0.99 V 和 -1.125 V 电位处得到 Ni(II)-PPX 和 Co(II)-PPX 的还原峰, Ni(II) 和 Co(II) 的检测限分别是 0.35 $\mu\text{g/L}$ 和 0.30 $\mu\text{g/L}$ 。用检定合格的基准物 (CRM'S) 测定其精度和准确度, 结果相吻合。

(1) 仪器 微分脉冲伏安法测定是用 Metrohm 单元连接到 E506 极谱仪和 E612 VA 扫描仪, 三电极系统是由悬汞滴电极作工作电极, 饱和甘汞电极作参比电极和铂丝电极作对电极组成。pH 值测量用 Elico-LI-120 数字 pH 计进行。

(2) 化学药品 使用所有化学药品都是分析试剂级。丙黄酸钾为合成并纯化。Ni 和 Co 的贮备溶液 (1 $\mu\text{g/ml}$) 从 Titrisol (E·Merck) 配制。Ni 和 Co 多元素标准溶液 (10 ~ 100 $\mu\text{g/L}$) 用标准贮备溶液配制。3.5% 丙黄酸钾溶液配制于二次蒸馏水中, 不同 pH 值的缓冲溶液由 0.2 mol/L HCl-NaAc (pH < 4.0) NaAc-HAc (pH = 4.0 ~ 6.0) 和 $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pH > 7.0) 混合液配制。为研究金属离子干扰用相应的金属或氧化物溶解在 HCl、 HNO_3 或纯水中制备。

(3) 萃取操作 含有 Ni 和 Co 的水溶液样品 (10 ~ 150 $\mu\text{g/L}$) 置于 50 ml 分液漏斗中, 溶液 pH 值用 HCl、NaOH 调至 3, 随后添加即 2.0 ml 3.5% 丙黄酸钾, 摇匀漏斗中的溶液, 加入 15 ml MIBK (甲基异丁基酮), 振荡混合溶液 3 min。准确移取 10 ml 有机相至电解池中, 用 N_2 除 O_2 2 min 后, 用下列的条件, 在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 进行 Ni(II) 和 Co(II) 的吸附溶出伏安法测定, 吸附电位 E_a : -0.75 V; 吸附时间: 180 s; 脉冲高度: 25 mV; 扫描速度: 5 mV/s 和滴汞大小: 1.4 s。

(4) 土壤、阔叶样品和合格基准物中 Ni 和 Co 的测定 将该方法应用于收集的土壤和阔叶样并包括基准物。约 1 g 粉末样 (阔叶或土壤样) 置于 100 ml 烧杯中, 加 10 ml 浓 HNO_3 , 加热至 $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ 溶解, 随后蒸发至近干, 冷却后, 残渣溶在 10 ml 2 mol/L HNO_3 中, 然后转移至 100 ml 容量瓶中, 用二次蒸馏水定容, 对土壤和阔叶样加标回收率分为: 98.30% ~ 99.58% 和 98.70% ~ 99.40%。基准物结果和检验值相吻合。

3. 钒-5-溴水杨基荧光酮-氯酸盐体系极谱催化波测定^[36]

在 $\text{pH}=4.1$ 的乙酸盐缓冲底液中, 钒与 5-溴水杨基荧光酮形成络合物, 并吸附在汞电极上, 在氯酸盐存在下, 产生催化波。用单扫二阶导数极谱法测定时, 钒浓度在 $(1.0 \times 10^{-8}) \sim (1.0 \times 10^{-6}) \text{ mol/L}$ 范围内与峰高成正比。检出限为 $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 。方法可用于天然水样中痕量钒的测定。

(1) 主要仪器与试剂 JP-303 型极谱仪, JP-2 型示波极谱仪 (成都仪器厂); 悬汞电极 (山东大学化学系)。

钒标准溶液: $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 称取偏钒酸铵 (西安化学试剂厂) 0.1170 g 于 100 ml 烧杯中, 溶解后转入 100 ml 容量瓶中定容。

5-Br-SAF (5-溴水杨基荧光酮) 溶液: $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 称取 5-Br-SAF 0.1040 g, 用无水乙醇溶解, 移入 250 ml 棕色瓶中定容, 避光保存。

试剂均为分析纯; 水为石英重蒸水; 纯氮气除氧。

(2) 试验方法 取适量的钒标准溶液于带刻度的比色管中, 加入 1 mol/L 的 NaAc-HAc 缓冲溶液 2.0 ml ($\text{pH}=4.1$), $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 5-Br-SAF 溶液 1.5 ml, 3 mol/L 的氯酸钾 1.0 ml, 用水定容至 10 ml, 摇匀。在 JP-2 型示波极谱仪上, 原点电位为 -0.3 V 扫描, 读取钒的二阶导数波峰高。

(3) 水样测定 取适量水样 (自来水、河水、泉水), 在测定条件下用标准加入法测其钒的含量, 同时作平行加入回收试验。回收率在 95%~99% 之间, 与对照的光度法结果相一致。

4. 伏安法检测流动分析测定土壤萃取液中痕量金属 (Cu、Pb、Zn 和 Ni^[37])

伏安法检测流动分析可用于土壤萃取液中 Cu、Pb、Zn 和 Ni 的测定。Cu、Pb 和 Zn 用方波阳极溶出伏安法测定 (SWASV), Ni 用方波阴极溶出伏安法测定 (SWCSV)。方法的优点是高的灵敏度和可将仪器带到现场实地测定。试剂是: 对 Cu、Pb 和 Zn 是 $\text{pH}=5.0$ 的 0.2 mol/L 醋酸盐缓冲溶液; 对 Ni 是含有 20 $\mu\text{mol/L}$ DMG (丁二酮肟) $\text{pH}=9.0$ 的 0.04 mol/L 氨缓冲液。测定了 6 个不同特点的重金属污染严重的土壤样品的 0.5 mol/L HCl 萃取液 (萃取时间 25 min) 活性金属的百分率。6 个点中的 5 个样品活性金属的百分率达 23%~73%, 另一点则非常低 (9%~30%)。有机质不干扰测定。因为他们不被 0.5 mol/L HCl 的有效萃取, 同时分析前萃取液又被稀释。用不同的电积电位和短的电积时间, 以及用分开标准加入校准, 等分样品分开测定这些金属, 在高 Cu 和 Zn 水平上, 可避免金属间化合物的形成。用基准物质分析检验方法具有好的准确度。

试验结果表明, 大多数活性金属百分率在 25 min 平衡时间内析出。因此, 用稀酸 (0.5 mol/L HCl) 在 25 min 内就可萃取完全、取得活性金属的确定的浓度。

(1) 设备 用于金属测定的仪器在其他地方详细介绍, 在此, 仅就适合于土壤样品分析所必须的做大概的介绍。测试系统由附在悬汞电极上的流通池、脱氧室、溶液输送泵和汞回收瓶组成。参比电极为银丝和用作抗衡离子的缓冲溶液中的氯化物 (NaAc/HCl 和 NH_4Cl), 对电极是铂丝, 除氧室用于 Ni 的测定, 用 N_2 纯化 5 min (气体流速 140 ml/min)。

用于土壤样品过滤的 Whatman 540 滤纸, 预先用 20 ml 0.5 mol/L HCl 和 50~100 ml Milli-Q 水淋洗。当用于取得总金属萃取物时, 过滤器要用 20 ml 王水淋洗, Gallenkamp 瓶振荡器用于萃取时间试验。

(2) 试剂 试剂从 BDH (Amalar quality) 购得。试剂水溶液 (配合体和缓冲剂) 被贮存于 30 ml 的聚丙烯小瓶中, 其他的强酸和氨溶液贮存在聚丙烯瓶和小瓶中。水用反渗透 (Milli-RO, Millipore) 和随后用离子交换 (Milli-Q) 纯水, 氨水、 HNO_3 和 HCl 用亚沸石英

蒸馏纯化。0.1 mol/L DMG (丁二酮肟) 贮备水溶液制备在 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液中; 醋酸钠缓冲贮备液由含有 2 mol/L 醋酸钠和 1 mol/L HCl 配制, 并用汞池作电极、ESA 恒电位仪 (2014PM 型), 于 -1.3 V 电位电解纯化。氯化铵 (NH₄Cl) 缓冲液 (4.0 mol/L) 用石英蒸馏的氨水和 HCl 配制, 王水用亚沸石英蒸馏的 HNO₃ 和 HCl (3:1) 配制。10⁻⁴ mol/L, 10⁻⁵ mol/L 和 10⁻⁶ mol/L Cu、Pb、Ni 和 Zn 金属贮备液用 BDH 原子吸收光谱 (Spectrosol) 标准溶液稀释配制。并用石英蒸馏的盐酸酸化至 pH 值为 2。

(3) 分析方法 在 0.1 mol/L NaAc-0.05 mol/L HCl 缓冲液中, 用示波阳极溶出伏安法测定 Cu、Pb 和 Zn; 在 20 μmol/L DMG 和氨缓冲液 (0.06 mol/L 测总量和 0.04 mol/L 测定活性金属) 存在下, 方波阴极溶出伏安法测定 Ni, 伏安参数列于表 8-9 和表 8-10。对 Zn 短的电积时间和对 Cu、Pb 校正的电极电位是用于实际样品萃取液的测定, 以避免因为 Zn 和 Cu 之间金属间化合物形成而引起的干扰。

(4) 土壤萃取物的预处理 均匀化来自 6 处不同地点的土壤样 (A—F) 和基准物质。用王水溶解后, 基准物中金属浓度用 ICP-MS 测定, 依据土壤样品中预测的浓度值称取不同的重量 (0.5~1.0 g)。

(5) 基准物质中总金属浓度 1.0 g 土壤 (基准物质 I 和 II) 在 Teflon 烧杯中用几滴蒸馏水润湿, 然后加入王水 (20 ml), 将样品加热至 60~80 ℃, 使来自有机质分解产生的 CO₂ 蒸发 1 h, 烧杯用盖盖严, 温度升至 120 ℃, 保持 3 h 以完全溶解。溶解物冷却后用 Whatman 540 滤纸过滤, 转至 100 ml 玻璃容量瓶中, 定容。金属浓度按表 8-9 伏安参数进行测定。

表 8-9 用 ASV 和 CSV 测定稀释的土壤萃取液中金属的伏安参数

项 目	Cu、Pb、Zn	Ni	项 目	Cu、Pb、Zn	Ni
电积时间/s	90	30	平衡电位/V	-1.25	-0.75
电极电位/V	1.2	-0.8	最终电位/V	0	-1.1
平衡时间/s	10	5	频率/Hz	10	10

0.1 ml Cu、Pb 和 Zn 以及 0.05 ml Ni 试液在分析前用缓冲溶液稀释至 20 ml; 为了校准, 制备含有标准添加 (100 nmol/L Cu、Pb 和 Zn, 及 50 nmol/L Ni) 的单个溶液。

(6) 基准物质中活性金属浓度 0.5 g 土壤 (基准物质 I) 用 0.5 mol/L HCl 20 ml 振荡 (10 min), 然后立即通过 Whatman 540 滤纸过滤, 取 0.2 ml 等分过滤萃取液不加标和加标 (300 nmol/L Cu 和 Zn, 100 nmol/L Pb 和 200 nmol/L Ni) 用缓冲溶液稀释至 20 ml, 然后按表 8-9 伏安参数用伏安法测定金属浓度。

(7) 萃取时间试验 0.5 g 的 6 等份土壤用 20 ml 0.5 mol/L HCl 萃取 5 min、10 min、15 min、25 min、40 min 和 60 min, 然后立即通过 Whatman 540 滤纸过滤。小体积滤液 (0.04 ml 和 0.2 ml 对 Zn, 0.2 ml 对 Ni 和 0.4 ml 对 Cu 和 Pb) 不加标和加标 (100 nmol/L Cu、Pb 和 200 nmol/L 对 Ni, 1 000 nmol/L 对 Zn) 用缓冲溶液稀释至 20 ml, 缓冲液中金属用伏安法测定, 伏安参数列于表 8-10。

表 8-10 对真实土壤样品振荡时间试验中, 用 ASV 和 CSV 测定易释放金属的伏安参数

项 目	Cu、Pb	Zn	Ni	项 目	Cu、Pb	Zn	Ni
电积时间/s	120	30	30	平衡电位/V	-1.0	-1.25 -1.25	0.75
电极电位/V	1.0	-1.25 -1.25	-0.8	最终电位/V	0	-0.8 -0.8	1.1
平衡时间/s	10	55	5	频率/Hz	10	10 10	10

某些萃取物的稀释过滤液（对 Ni 和 Zn 为 1:10, Cu 和 Pb 为 1:5）。用 IKW UV 一灯进行紫外光消解（4 h），以破坏任何共萃取的有机物，并单独分析。

（8）土壤样品中的活性金属百分率 取每种土壤 1.0 g 用 20 ml 0.5 mol/L HCl 振荡（25 min），然后立即通过 Whatman 540 滤纸过滤，为了校准，小体积滤液（0.5 ml 对 Cu、Pb 和 Zn，0.1 ml 对 Ni）不加标和加标（100 nmol/L Cu、Pb 和 Ni 和 1000 nmol/L 对 Zn），用缓冲溶液稀释至 20 ml，伏安参数与前述的相同（表 8-10），但 Zn 电积时间减至 10 s。

方法的空白水平是 6.8 nmol/L Cu，0.18 nmol/L Pb，24 nmol/L Zn 和 0.9 nmol/L Ni。水溶液中检测限以 3X 标准偏差（ $n=10$ ）计算得：7 nmol/L Cu，0.2 nmol/L Pb，3 nmol/L Zn 和 0.4 nmol/L Ni。金属在 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土壤总量中的检测限为 1.8（Cu）、0.14（Pb）、0.7（Zn）和 0.09（Ni）。

5. 微分脉冲阴极溶出伏安法测定环境水样中的痕量硒^[38]

采用微分脉冲阴极溶出伏安法测定环境水样中的痕量硒，以银电极为工作电极，在酸性介质 $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl} - 0.07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 溶液中于 -0.35 V （Vs·SCE）处富集 20 min，使 Se（IV）电沉积为硒化银。然后，以 $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速，在碱性介质 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中阴极溶出至 -1.2 V （Vs·SCE），硒化银被还原为银的溶出峰电位约为 -0.85 V 。硒的分析校正曲线直到 $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ 仍成直线，检测下限为 $11.5 \text{ pg} \cdot \text{ml}^{-1}$ ，相关系数为 0.9982，灵敏度为 $10.93 \text{ } \mu\text{A} / \text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。20 $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的 RSD（ $n=5$ ）为 1.26%，检出限（ 3σ ）为 $3.46 \text{ pg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。环境水样中常见离子的存在不干扰痕量硒的测定。

（1）仪器与试剂 CHI630A 电分析仪（CH Instrument, USA），超声波振荡器，恒温磁力搅拌器，银电极（ $\phi 1 \text{ mm}$ ）。

H_2SeO_3 贮备溶液（ $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）：将 0.08116 g， H_2SeO_3 溶于 50 ml 水中，加浓 HNO_3 数滴调 pH 值至 1，置于聚乙烯瓶中在 4°C 保存。 H_2SeO_3 标液在使用前用水稀释临时配制。

$0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl} - 0.07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 混酸液；取等体积的浓 HCl 和浓 HNO_3 混合后稀释 100 倍。

以上所有试剂均为分析纯，所用水为二次石英蒸馏水。

（2）实验方法 以银棒电极为工作电极，铂丝为辅助电极，饱和甘汞电极（SCE）为参比电极构成三电极体系，所有电位测量值都是相对 SCE 而言。银电极每次使用前都用超细抛光粉 Al_2O_3 （ $0.05 \text{ } \mu\text{m}$ ）悬浊液抛光，然后用蒸馏水在超声波振荡器中清洗。

取 4 ml 试液（或标液）置于 $25 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$ 的电解池中，纯氮气吹扫 3 min 后，用磁力搅拌器以 $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度搅拌，于 -0.35 V 下预富集 20 min，停止搅拌，取出电极用蒸馏水冲洗，然后置于有 4 ml $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液的另一电解池中静置 10 s；电位以 $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度从 -0.35 V 扫至 -1.2 V ，脉冲振幅为 100 mV，脉冲宽度 50 ms，脉冲周期 100 ms，灵敏度为 $5 \times 10^{-5} \text{ (A/V)}$ 。

（3）样品分析 采用该法测定了一些典型的环境水样（如湖水、井水、雨水、江水、矿泉水等）及自来水样品中的痕量硒，上述环境水样均在湖北省内采集，江水为长江水，湖水为武汉沙湖水。环境水样在测定前均用 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 的滤膜过滤，取其滤液测定。测定结果表明，井水、雨水和矿泉水中 Se 的含量明显大于湖水和江水中 Se 的含量。自来水中 Se 的含量为 $0.02 \sim 0.04 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。

6. 示波极谱法测定大气总悬浮微粒中微量锌^[39]

在乙二胺介质中（ $\text{pH} = 11.5 \sim 12.3$ ）， $\text{Zn}(\text{en})_3^{2+}$ 在单扫描示波极谱仪上于 -1.42 V

(V_s :SCE) 处产生一灵敏的络合物吸附波, 锌浓度在 $0.006 \sim 0.35 \mu\text{g/ml}$ 范围内, 浓度与峰电流呈线性关系。检测限为 $0.35 \mu\text{g/ml}$ 。加标回收率为 $92\% \sim 103\%$; 相对标准偏差小于 4.1% 。可用于 TSP 中微量锌的测定。

(1) 主要仪器与试剂 JP-1A 示波极谱仪, 电极系统, 阴极化导数部分; 酸度计 (德国 pH522 型)。

锌标准溶液: $10 \mu\text{g/ml}$; $1 \mu\text{g/ml}$; 乙二胺溶液: 100 g/L ; 酒石酸钾钠溶液: 0.1 mol/L 。所用试剂均在分析纯以上, 实验用水均为高纯去离子水。

(2) 试验方法 准确移取一系列锌标准溶液置于 10 ml 比色管中, 加入 0.1 mol/L 酒石酸钾钠 1.0 ml , 100 g/L 乙二胺 0.8 ml , 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 倾入 10 ml 电解杯中。从 -1.10 V 起扫, 在 -1.42 V 处 (V_s :SCE) 测定一阶导数波峰电流。锌浓度在 $0.006 \sim 0.35 \mu\text{g/ml}$ 范围内, 与峰电流呈线性关系; 相关系数为 0.9991 。

(3) 样品测定 样品的采集及预处理。

按国家环保局规定的采样方法, 取 $1/4$ 样品膜放入 50 ml 烧杯中, 加入 $10 \sim 15 \text{ ml}$ 硝酸, $1 \sim 2 \text{ ml H}_2\text{O}_2$, 用玻棒压住样品膜, 盖上表面皿。将烧杯移至电热板上加热, 微沸后加入 2 ml HClO_4 , 直至样膜完全消解溶液澄清, 然后继续加热蒸发至近干。取下冷却后, 加少量去离子水溶解残渣, 转入 50 ml 容量瓶中定容, 摇匀。按同样操作步骤用空白膜制备空白溶液。

测定结果

准确移取消解后的样品溶液 5.0 ml 置于 10 ml 电解杯中, 按试验方法步骤进行测定, 记录峰电流, 扣除相应空白值, 用工作曲线法计算结果。相对标准偏差为 $3.1\% \sim 4.1\%$, 样品加标回收率为 $92\% \sim 103\%$ 。

参 考 文 献

- 1 魏复盛等编著 水和废水监测分析方法指南 (中册). 北京: 中国环境科学出版社, 1994, p2
- 2 王爱霞, 刘静玲, 于惠芬. PT- C_{18} 色谱预柱流动注射在线富集原子吸收测定环境样品中的铅. 环境化学, 1995, 14 (3): 269 ~ 272
- 3 Mikolaos S. Thomaidis, Nikolaos Manalis, Loizos V. Ras et al. Determination of Lead, Cadmium, Arsenic and Nickel in Atmospheric Particulate Matter By Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, Intern. J. environ. Anal. Chem. 2001, 79 (2), pp. 121 ~ 132
- 4 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
- 5 苏星光, 张寒琦, 梁枫等. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中铜铅的在线富集预处理. 分析测试学报, 1999, 18 (4): 32 ~ 35
- 6 陈学泽. 预富集—石墨炉原子吸收法测定自来水中痕量镉. 分析科学学报, 1999, 15 (6): 495 ~ 497
- 7 翁燕波, 徐静. 石墨炉原子吸收法测定海水中 Pb—以 0.1NHNO_3 抗坏血酸—NaI 作基体改进剂. 中国环境监测, 2001, 17 (4): 42 ~ 43
- 8 金学根. 双硫脲—醋酸丁酯萃取石墨炉原子吸收法测定海水中痕量铜、铅和镉. 环境科学, 1996, 17 (3): 61 ~ 63
- 9 金劲草, 陈恒武, 沈学优. 流动注射在线预富集火焰原子吸收法测定水中的痕量铅. 分析化学, 1996, 24 (8): 957 ~ 960
- 10 艾军, 李德龙, 汤志勇. 流动注射在线液—液萃取火焰原子吸收法测定水中痕量铅. 分析科学学报, 2001, 17 (5): 414 ~ 416
- 11 袁庆华. 微进样—火焰原子吸收法连续测定牧草样品中微量元素的研究. 分析测试学报, 1993, 12 (6): 60 ~ 63
- 12 马怡载, 王晓慧. 用热解石墨管和镉+酒石酸改进剂测定环境样品中镉. 环境化学, 1998, 17 (4): 393 ~ 398

- 13 孔庆安, 吴奇藩, 郭旋华. 流动注射在线富集分离—火焰原子吸收光谱法测定水体中的铬(Ⅲ)和铬(Ⅵ). 分析化学. 1996, 24 (1): 1~5
- 14 杨勇, 刘敏玲. 无火焰原子吸收石墨炉法测定海水中的总铬. 中国环境监测. 2001, 17 (1): 23~25
- 15 张敏. 溶剂萃取—石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中痕量铝. 理化检验—化学分册. 2000, 36 (1): 10~12
- 16 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
- 17 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
- 18 邢晓梅, 古屏. 原子荧光光度法测定工业炉气中的砷. 中国环境监测. 2001, 17 (1): 22~23
- 19 冯素玲, 王瑞勇, 樊静. 催化荧光法测定痕量铬(VI). 分析化学. 2000, 28 (1): 61~63
- 20 弓振斌, 侯静, 郭旭明等. 垃圾渗滤液中As和Hg的流动注射蒸气发生非色散原子荧光光谱法测定. 分析测试学报. 2001, 20 (4): 36~39
- 21 薛猛, 陈魁延, 文克玲等. 用激光激发原子荧光光谱仪测定南极冰雪样品中铅含量. 分析化学. 1997, 25 (5): 497~500
- 22 陶钢, 王红, 牛星梅. 气动进样原子荧光法测定环境水样中痕量汞和砷. 中国环境监测. 2000, 16 (6): 19~20
- 23 张爱梅. 氯酸钾氧化鸡冠花红新催化光度法同时测定痕量钒(V)、铬(VI). 分析化学. 1998, 26 (3): 325~328
- 24 夏畅斌. 测定电镀废水中痕量铬(VI)的高灵敏度光度法. 分析测试学报. 2000, 19 (1): 56~57
- 25 王旭珍, 庞秀红, 朱启秀等. 催化动力学光度法测定痕量铜(II). 分析化学. 2001, 29 (8): 907~909
- 26 王鹏, 贾东玲, 王飞. 工业废水中微量铜(II)和氰化物的流动注射光度分析. 分析化学. 1995, 23 (1): 36~38
- 27 刘长增, 韩长秀. 催化光度法测定水中痕量铜. 分析实验室. 2000, 19 (4): 80~82
- 28 吴绍祖, 方文焕. 铜-溴化物-罗丹明B高灵敏度显色反应的研究—离心光度法测定铜. 分析化学. 1995, 23 (11): 1247~1251
- 29 李卫华, 王占玲, 李建中等. 以偶合反应流动注射化学发光法测定铅. 分析化学. 1998, 26 (2): 219~221
- 30 包桂兰, 刘颖, 宝迪. 痕量Ni(II)的4-(5-氯-2-吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯显色树脂相分光光度法测定. 分析测试学报. 2001, 20 (5): 68~70
- 31 刘长久, 吴琦. 催化动力学光度法测定痕量锰. 分析化学. 1995, 23 (8): 907~910
- 32 李先春, 周邦国, 王敦清. 4,5-二溴洋茉莉基荧光酮的合成及其光度法测定土壤中有价铜的研究. 分析科学学报. 1998, 14 (2): 122~125
- 33 陆江银, 贾生华, 张华琴. 利用巯基棉富集分离, 鲁米诺-双氧水-铬(III)化学发光体系监测环境水样中痕量价态砷. 中国环境监测. 1996, 12 (5): 22~23
- 34 E.M.Nogami, G.M.Dalmeida Oliveira and J.Nozaqi. Differential Pulse Polarographic Determination of Uranium in Bituminous Coal. Intern.J. Environ. Anal. Chem. 1997, vol.68, pp.25~31
- 35 P.R.K.Reddy and S.J.Reddy. Simultaneous Determination of nickel and Cobalt By Extraction Voltammetry in Soil and Leafy Samples. Intern.J. Environ. Anal. Chem. 1999, vol.69 (4), pp. 287~294
- 36 拓宏桂, 马红燕, 乔海军. 钒-5-溴水杨基荧光酮—氯酸钾体系极谱催化波的研究. 理化检验—化学分册. 2000, 36 (10): 437~438, 441
- 37 Carlo Colombo and Constant M.G.Van Den Berg. Determination of Trace Metals (Cu, Pb, Zn and Ni) in Soil Extracts By Flow Analysis with Voltammetric Detection. Intern.J. Environ. Anal. Chem. 1998, vol.71 (1), pp.1~17
- 38 徐辉, 张必成, 王升高. 微分脉冲阴极溶出伏安法测定环境水样中的痕量硒. 环境化学. 2001, 20 (4): 386~391
- 39 秦汉明. 示波极谱法测定大气总悬浮微粒中微量锌. 中国环境监测. 2001, 17 (4): 37~39

第九章 环境样品中微量离子浓度分析

第一节 环境样品中阴离子的测定

环境样品中阴离子的测定, 具有十分重要的意义, 如湿沉降和干沉降中 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 浓度与其酸性有关; NO_3^- 还有特别的毒性效应, 可能导致儿童智力发展迟缓。有的阴离子与人体健康有直接的联系, 有的则能危害人体健康。如适量的 F^- 对人体健康是必需的。如摄入不足动物和儿童龋齿发病率升高。摄入过量可影响细胞酶系统的功能, 破坏钙磷代谢平衡。因此, 它是饮用水不可缺少的检测项目。

离子色谱高灵敏、简便、快速的特点, 已成为检测阴离子的重要手段。美国环境保护局, 早已明确离子色谱是湿沉降物中 Cl^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 离子的标准分析方法。

1. 离子色谱测定环境样品中的阴离子^[1]

用 Ionpac AS14 柱, 3.5 mmol/L Na_2CO_3 /1.0 mmol/L NaHCO_3 淋洗液的抑制离子色谱, 测定大气悬浮微粒、雨水、云水、饮用水和非饮用水、碳酸盐水中 $\mu\text{g/L}$ 级的 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等阴离子。

(1) 仪器 实验系统使用 DX500 型/peak Net 工作站 (Dionex corp., Sunnyvale, CA), 色谱仪带有 CD20 电导检测器, GP40 梯度泵, LC20 色谱程序器和 AS40 自动进样器, 使用的柱为 Ionpac AS14 (4 mm $\times$ 250 mm) 分离柱和带有 10 μl 样品旁通导管的 AG14 限程器。

使用流速为 0.75 ml/min 的 3.5 mmol/L Na_2CO_3 /1.0 mmol/L NaHCO_3 淋洗液, 以及一个带有在循环模式中自动抑制 100 mA 的阴离子自我再生抑制器 (ASRS-I; 4 mm)。

(2) 试剂和标准溶液 所有试剂都是分析纯, 溶液用低电导水 ($<2.0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 配制, 浓度的计算是基于由 1 000 mg/L 贮备液配制的标准峰面积, 阴离子贮备液是由溶解相当量的钠盐或钾盐于去离子水中。工作标准溶液由贮备液逐级稀释制备。

(3) 采样 悬浮微粒用大体积采样器收集在 20 cm $\times$ 25 cm Whatman41 滤膜上, 空气流速保持为 0.7 m³/min, 在纽约州的 Whiteface Mountain (WFM) 和 Mayville (MV) 24 h 采样。为了分析, 每张滤膜在 25 ml 或 50ml 蒸馏水中于 85~90 $^{\circ}\text{C}$ 提取 2 h, 环境悬浮微粒分别在纽约州的 Buffalo 和 Brox 被收集于玻璃纤维和石英滤膜上, 采样时间 24 h。滤膜切成条状, 将 1/12 的滤膜, 置于 25 ml 或 50 ml 蒸馏水并在超声槽中搅拌 30 min 提取颗粒物。作参比样的空白膜也同样用 25 ml 或 50 ml 去离子水提取。样品经 0.45 μm 滤膜过滤后进柱。

在纽约州的 Albany (ALB) 的雨水样品被收集于塑料容器中, 在 WFM 最高峰的云水样用被动式无定向收集器收集, 采样时间 15 min, 最初样品收集的设备要用蒸馏水清洗, 样品经 0.45 μm 的 Nuclepore 聚碳酸酯膜过滤。

饮用水样来自纽约州的不同水源, 瓶装水 (natural saratoga spring water) 和 4 种碳酸盐水水样也被分析。地表水水样来自纽约州的 Chubb 河和 Engleville 河。

① 质量控制。采用与阴离子标准相比较校核质量控制和最大值样用已知浓度的目标物确认阴离子的存在。去离子水、聚乙烯样品瓶的清洗液、雨水桶的阴离子浓度; 以及现场、过滤器空白几乎不能检测出来。现场和过滤器空白如能检出, 应从结果中减去。

校正曲线精度由含有浓度在低和高校正范围内的培养基矿物质标准的分析质量控制评估。所有的阴离子控制在 $\pm 10\%$ 以内，标准参考物 1648（城市颗粒物—UPM）和国家标准与技术研究所（NIST）标准参考物 2694（模拟雨水），也被分别用作悬浮物和水质分析的控制样品，由对若干样品进行双份测定，其百分标准偏差大都好于 $\pm 10\%$ ；基准峰回收率在 $74\% \sim 103\%$ 范围内。

② 线性范围与检测限。每种阴离子的灵敏度和线性关系，由各浓度的阴离子标准混合溶液分析确定。对于 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度在 $0.05 \sim 20 \text{ mg/L}$ 范围，浓度与峰面积呈良好的线性关系。而 NO_2^- -N和 NO_3^- -N浓度在 $0.005 \sim 2.0 \text{ mg/L}$ 范围内，浓度与峰面积呈良好的线性关系。方法检测限（MDL）是用 USEPA 方法 300.0 测定。7 次重复加入标准试验的结果对 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- -N、 Br^- 、 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 PO_4^{3-} 分别为 $0.91 \mu\text{g/L}$ 、 $2.0 \mu\text{g/L}$ 、 $0.40 \mu\text{g/L}$ 、 $7.0 \mu\text{g/L}$ 、 $0.74 \mu\text{g/L}$ 、 $50 \mu\text{g/L}$ 、 $90 \mu\text{g/L}$ 和 $40 \mu\text{g/L}$ 。

③ 样品测定。在 WFM 和 MV 在 Whatman41 滤器收集悬浮微粒样品的测定结果列于表 9-1。

表 9-1 悬浮微粒样品中的阴离子浓度

地点	日期	浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1})$						
		F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
WFM	1995.1		0.077				0.188	
WFM	1995.3	0.014	0.768	0.010	0.016	0.067	4.62	
WFM	1995.8	0.004	0.175			0.076	9.55	
MV	1995.1		0.090			0.409	2.77	
MV	1995.3	0.003	0.200			0.465	5.57	
MV	1995.8		0.340	0.010		0.263	1.30	

雨水、云水、饮用水和非饮用水中阴离子测定结果列于表 9-2。

表 9-2 不同类型水中阴离子的浓度

类型	浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$					
	F^-	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
雨水	0.005	0.155	0.018	0.163	1.53	
云水	0.005	0.055		0.012	3.54	
云水	0.003	0.247		2.27	10.4	
云水	0.001	0.745		5.97	32.1	2.28
饮用水	0.026	23.2		0.013	11.1	
饮用水	0.024	23.1		0.007	11.4	
饮用水	0.056	31.7		0.734	45.3	
饮用水	0.057	33.3		0.733	47.8	0.151
瓶装水	0.017	35.9		0.646	15.9	
地表水	0.025	39.5	0.165	3.57	15.8	
(污水:chubb 河)						
地表水(Engleville)	0.040	0.899		0.044	3.24	

由表可知， SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 为雨水中主要的无机组分，在雨水中酸性离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 分别占 82% 和 8.7% ，云水中主要阴离子浓度一般比雨水中大 $1.6 \sim 37$ 倍。云水和雨水 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的比率大约为 5 和 9.4 。地表水主要阴离子组分是 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- ，地表水中他们的浓度高于雨水。

2. 酸雨中阴离子的微孔离子色谱柱测定^[2]

为测定酸雨中的阴离子，以及减少废液排放量，在实验中采用了两条措施。

① 使用 ASRS 自身再生抑制器，取消了流量高达 5~7 ml/min 的再生液，同时仍旧保持化学抑制技术信噪比高的优点。

② 使用 2 mm 分离柱使相应的抑制器，可将淋洗液的流速由 4 mm 分离柱的 2.0 ml/min 降低至 0.5 ml/min。

在进样量相同的情况下，2 mm 分离柱的灵敏度比 4 mm 分离柱高 4 倍。

试验用仪器及条件

分析柱：Ionpac®AS4A-SC (2 mm)，AG4A-SC (2 mm)

淋洗液： $1.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3 / 1.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$

流速： $0.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

进样量： $5.0 \mu\text{l}$

检测器：抑制型电导检测器

抑制器：ASRS 自身再生抑制器 (2 mm)

试验结果

试验所得检测离子的线性范围及模拟雨水样品的分析结果，分别列于表 9-3 及表 9-4。

表 9-3 检测离子的线性范围

离子种类	浓度范围/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	r^2	离子种类	浓度范围/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	r^2
Cl^-	0.015~1.5	0.9999	Cl^-	0.015~150	0.9999
NO_3^-	0.040~4.0	1.0000	NO_3^-	0.4~400	0.9999
SO_4^{2-}	0.050~50	0.9998	SO_4^{2-}	0.050~500	0.9997

表 9-4 模拟雨水样品的分析结果

离子种类	测量值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	真实值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	相对标准偏差/%	
			低浓度 ^a	高浓度 ^b
Cl^-	1.00 ± 0.02	0.94	7.4	2.1
NO_3^-	7.09 ± 0.04	7.19 ± 0.16	3.8	2.1
SO_4^{2-}	10.6 ± 0.1	10.6 ± 0.1	3.6	1.4

① 低浓度： $\text{Cl}^- 15 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{NO}_3^- 40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{SO}_4^{2-} 50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

② 高浓度： $\text{Cl}^- 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{NO}_3^- 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{SO}_4^{2-} 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3. 新型离子色谱柱对常见阴离子分析的应用^[3]

为了改善水负峰对 F^- 和 NO_2^- 的影响，选用具有较大交换容量 (65 ueq/柱) 如 Ionpac AS14 阴离子交换分离柱。同时也可用于基体复杂的样品分析。

(1) 仪器与试剂 DX-100 型离子色谱仪，电导检测器，ASRS 自身再生抑制器，Ionpac AS14 分离柱和 Ionpac AG14 保护柱，4600 积分仪 (均为美国 DIONEX 公司)

无水 Na_2CO_3 为优级纯，其余试剂均为分析纯。

去离子水 (电导率 $< 1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)， $0.2 \mu\text{m}$ 微孔滤膜及过滤器。

(2) 试验条件 通过试验，最终确定阴离子的分析条件为：Ionpac AS14 分离柱：淋洗液为 $0.6 \text{ mmol/L NaHCO}_3 / 4.8 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3$ ；淋洗液的流速为 0.8 ml/min 。

(3) 试验结果 试验得到有关阴离子的线性范围、检测限和相对标准偏差列于表 9-5。

表 9-5 有关阴离子的线性范围、检测限和相对标准偏差

项 目	离 子						
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	0.02~2.00	0.03~6.00	0.05~5.00	0.10~10.0	0.10~10.0	0.10~10.0	0.10~20.0
相关系数(r)	0.999	0.996	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
相对标准偏差(RSD)/%	0.7	0.8	1.2	0.5	0.7	1.1	0.4
检测限/($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	0.007	0.004	0.004	0.09	0.09	0.15	0.06

(4) 样品测定 将某油田水样稀释 100 倍过滤后进样,测得样品中 Br⁻ 浓度为 11.9 $\mu\text{g}/\text{ml}$,加标回收率为 97.9%。

4. 单柱离子色谱法同时测定地面水中阴离子^[4]

pH=4.0 的 2.5 mmol/L 苯二甲酸、2.4 mmol/L 三羟甲胺缓冲液为淋洗液,流速为 1.5 ml/min 的条件下,用单柱离子色谱法同时测定地面水中 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、SO₄²⁻ 阴离子。

(1) 仪器 日本岛津 IC-10A 离子色谱仪(单柱型);CDD-6A 电导检测器;AST486 计算机;A4800 色谱工作站,SB3200 型超声波清洗器。

(2) 试剂 淋洗液:2.5 mmol/L 邻苯二甲酸、2.4 mmol/L 三羟甲胺缓冲液。混合标准液:含有 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、SO₄²⁻ 的标准溶液。Al(OH)₃ 悬浮液。

(3) 色谱条件 Shim-pack IC-AI 阴离子分离柱、IC-GAI 保护柱;电导检测器灵敏度 3.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$;手动进样阀,进行环体积 100 μl ,流速 1.5 ml/min;柱控箱温度 40 $^{\circ}\text{C}$;极性+。

(4) 水样预处理及分析 取 200 ml 浑浊水样加 Al(OH)₃ 悬浮液 1 ml 进行沉淀过滤。取过滤水样适量置 100 ml 容量瓶中,加 2 ml 淋洗贮备液(以消除水的负峰干扰),用去离子水稀释至刻度。

取处理好的水样置离子过滤管中(2 ml),内夹 0.45 μm 微孔过滤膜,置离心机以 1500 r/min 的转速离心过滤 5 min。用 1 ml 玻璃注射器取离心水样(注意排除气泡)定量进样。用 A4800 色谱工作站,经微机计算处理,打印出分析结果。

线性范围、相关系数及检出限列于表 9-6。

表 9-6 线性范围、相关系数及检出限

阴离子	保留时间 /min	检出限 /(mg/L)	线性范围 /(mg/L)	线性回归方程 ($y = bx + a$)	相关系数 (r)
F ⁻	1.82	0.025	0.25~10.0	$y = 30.368x - 2696$	0.9999
Cl ⁻	2.57	0.025	0.25~10.0	$y = 3278x + 1416$	0.9998
NO ₂ ⁻ -N	3.13	0.0125	0.25~10.0	$y = 67.206x + 7101$	0.9996
NO ₃ ⁻ -N	4.58	0.0125	0.25~10.0	$y = 75.551x - 1277$	0.9998
SO ₄ ²⁻	6.87	0.05	0.50~20.0	$y = 21.432x - 2598$	0.9998

该方法用于河水、湖水和水库水进行测定。加标回收率在 94.2%~105.7% 之间,各阴离子的相对标准偏差和加标回收率,符合“环境监测水质实验室质量控制指标”要求。

浑浊水样可加入 Al(OH)₃ 悬浮液处理。Al(OH)₃ 加入量一般为水样体积的 0.5%~1.0%。当水样中阴离子浓度与标准液浓度相差太大时,可将水样适当稀释。

5. 离子色谱法测定地表水中阴离子^[5]

为了消除地表水样中某些干扰, 提出以固体碳酸钠处理地表水样, 除去样品中与离子色谱淋洗液(流动相)沉淀的物质, 对于酸性样品同时可起中和作用, 处理的终点以百里酚酞的变色点确定, 对于碱性样品则用固体邻苯二甲酸中和以消除氢氧根峰在离子色谱分析时的干扰。

(1) 仪器与试剂 DIONEX TECHCOMP DX-100T 离子色谱仪(上海天美公司), 配以 DIONEX ASRS 抑制器、DIONEX AS4A-SC 阴离子分离柱、DIONEX AG4A-SC 保护柱、0.2 μm 微型微孔样品过滤器、台式记录仪。

水为去离子水, 其电导值小于 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

百里酚酞指示剂: 1 g/L 乙醇溶液。

(2) 色谱条件 淋洗液(流动相)为含有碳酸钠和碳酸氢钠溶液, 根据测定的要求配制相应的浓度及选择相应的流速, 淋洗液使用前以 0.2 μm 滤膜真空抽滤; 电导检测器量程为 10 μS , 进样量 50 μL 。

(3) 样品处理 准确取地表水样于 100 ml 比色管中(样品中如有大量沉淀及悬浮物则需过滤), 加入百里酚酞指示剂 2 滴, 仔细加入固体碳酸钠并振摇至百里酚酞指示剂呈蓝色(如果碳酸钠加入前, 水样对百里酚酞显蓝色, 则仔细加入固体邻苯二甲酸至溶液无色), 再加入 0.20 mol/L 碳酸钠 0.1 ml, 充分振摇静置 40 min, 吸取水样以 0.2 μm 微型孔样品过滤器过滤后供离子色谱分析, 记录组分峰高, 以外标法定量。分析结果列于表 9-7。

表 9-7 阴离子测定检出限及相关系数

阴离子	线性回归方程 ($y = bx + a$)	相关系数	检出限 /(mg/L)
F ⁻	$y = 120.5x - 0.3$	0.9999	0.016
Cl ⁻	$y = 85.5x - 0.4$	0.9999	0.022
NO ₂ ⁻	$y = 47.0x - 1.3$	0.9996	0.022
Br ⁻	$y = 28.0x - 1.5$	0.9996	0.038
NO ₃ ⁻	$y = 31.9x - 1.7$	0.9997	0.033
PO ₄ ³⁻	$y = 8.34x - 1.1$	0.9995	0.130
SO ₄ ²⁻	$y = 19.5x - 0.8$	0.9999	0.053

取不同来源的地表水样, 分别加入已知量的阴离子, 测得相应阴离子的加标回收率在 92.5%~108.1%之间。相对标准偏差在 1.9%~3.6%之间。

6. 低压离子色谱法测定水和酸雨样品中 F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 离子^[6]

低压离子色谱法为中国成都科技大学首先开发, 它采用蠕动泵输液, 粗颗粒、低容量的低压离子交换分离柱。因此, 仪器结构简单、操作方便, 价格低廉。

用低压离子色谱仪对 F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 阴离子的测定进行条件试验。并对 5 种水样的相关阴离子进行测定。

(1) 仪器 ZJ-4 低压离子色谱仪, 含电导检测器, 阴离子分离柱-1[#], 阴离子抑制柱-1[#](成都科技大学); 50 μL 微量注射进样器; 记录仪(上海大华仪表厂)。

(2) 试剂 1.0 mg/ml 标准贮备液的配制。

F⁻: 称取 2.2100 g NaF(分析纯), 溶于水中, 并稀释至 1 L。

Cl⁻: 称取 1.6480 g NaCl(GBW 06103), 溶于水中, 并稀释至 1 L。

NO₃⁻: 称取 1.3710 g NaNO₃(G.R.), 溶于水中, 并稀释至 1 L。

SO₄²⁻：称取 1.4790 g 已干燥过的无水硫酸钠（分析纯），溶于水中，并稀释至 1 L。

工作标准溶液由上述标准贮备液定量稀释而成。

碳酸钠淋洗贮备液（0.1 mol/L）：称量 10.5990 g Na₂CO₃（基准物质），溶于水中，稀释至 1 L。工作淋洗液由此定量稀释而得。

再生液：0.25 mol/L H₂SO₄ 由分析纯浓硫酸（18 mol/L）配制。

实验用水为由离子交换水再经过二次石英蒸馏。

（3）试验选用条件 阴离子分离柱 1[#]（85 mm×5mm）；阴离子抑制柱 1[#]（60 mm×5mm）；淋洗液：1.2 mmol/L Na₂CO₃；流速 1.6 ml/min；进样体积 10 μl；按此条件试验得到的阴离子的线性范围、检出限列于表 9-8。

表 9-8 4 种阴离子测定线性范围、精密度和检出限

离 子	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
线性范围/(μg/ml)	0~18	0~24	0~24	0~24
精密度/%	4.3	5.9	6.1	5.9
最低检出限/(μg/ml)	0.010	0.020	0.25	0.500

（4）水样测定

① 采样：深井水采自中国人民大学院内的深井水；湖水采自颐和园的昆明湖中；康溪天然矿泉水（商品瓶装）；自来水是本实验室自来水；酸雨采自重庆地区。

② 水样预处理：水样测定前用 0.45 μm 有机微孔滤膜过滤，滤膜使用前需用水浸泡、清洗。样品中某些组分含量很高，需要适当稀释后再测定。稀释除采用去离子水外，还可利用淋洗剂作稀释剂，以减少水负峰的干扰。

水样测定结果列于表 9-9。

表 9-9 水样测定结果

样 品	F			Cl ⁻			NO ₃ ⁻			SO ₄ ²⁻		
	含量 /(μg/ml)	加入量 /(μg/ml)	回收率 /%	含量 /(μg/ml)	加入量 /(μg/ml)	回收率 /%	含量 /(μg/ml)	加入量 /(μg/ml)	回收率 /%	含量 /(μg/ml)	加入量 /(μg/ml)	回收率 /%
深井水	0.39	1.9	93	23.0	3.5	96	16.1	20	89	65.8	30	86
湖水	0.36	1.9	101	13.2	3.5	83	2.82	20	93	39.3	30	97
矿泉水	0.27	0.5	100	5.57	2.0	98	5.88	20	85	1.71	1.0	99
自来水	0.42	1.9	86	10.6	3.5	104	4.58	20	89	25.1	30	98
酸雨	0.36	0.5	98	1.29	1.0	98	3.23	10	97	12.1	10	102

7. 紫外检测-离子色谱法测定油田水中碘离子^[7]

阴离子 I⁻ 经 DIONEX Ionpac AS14 分离柱，用流速为 0.80 ml/min 的 0.045 mol·L⁻¹ KCl 为淋洗液分离后，在紫外/可见光检测器 215 nm 波长处检测，在碘离子浓度为 0.05~8.0 μg/ml 范围内，浓度与峰高显出好的线性关系（相关系数大于 0.999），检出限为 0.012 μg/ml（按信噪比等于 3 计算）。保留时间和峰高的相对标准偏差分别为 2.6% 和 1.0%（n=7）。

（1）仪器 DX-100 型离子色谱仪，UV/vis 检测器，Ionpac AG14、AS14 分离柱，4400 型积分仪。

（2）试剂 KI（G.R.），KCl（G.R.），去离子水（λ<1 μS），0.2~0.45 μm 微孔滤膜及过滤器。

（3）实验步骤 设置淋洗液流速为 0.80 ml/min，检测器波长 215 nm，以 0.045 mol/L

KCl 淋洗液平衡系统，待系统得到稳定基线后，进样 50 μl ，积分仪记录色谱图和数据处理，保留时间定性，峰高定量。

(4) 样品分析 将某油田水样稀释 10 倍过滤后直接进样。对不同油田水样用标准加入法测得 I 的回收率为 98.4%~105.8%。

实验结果表明，该方法具有无干扰、灵敏度高、快速、简便、水样不需特殊处理。为防止中性样品放置时间过长而引起 I 被氧化损失，采样当天应尽快分析。

8. 离子色谱法测定大气总悬浮颗粒物中的 F^- ， Cl^- ， NO_3^- 和 SO_4^{2-} ^[8]

大气总悬浮颗粒物（简称 TSP）对人体健康有影响，是环境监测的一个重要监测项目。它的成分复杂，对其成分的分析测定，一直为人们所关注。

离子色谱法测定大气总悬浮颗粒物中的 F^- ， Cl^- ， NO_3^- 和 SO_4^{2-} ，选用过氯乙烯滤膜为采样滤膜，用去离子水为提取液，在超声波清洗器作超声波提取。提取得到的溶液经 0.45 μm 微孔滤膜抽滤，即可对滤液进行测定。

(1) 仪器及试剂 美国 DIONEX 2010i 型离子色谱仪，电导检测器，CQ-250 超声波清洗器，501 型超级恒温器，EASY Pure RF 微量超纯水制造器，大流量采样器。

F^- ， Cl^- ， NO_3^- ， SO_4^{2-} 标准贮备液分别用优级纯试剂 NaF，NaCl， NaNO_3 及 Na_2SO_4 配制成 1.0 g/L 的水溶液，淋洗液贮备液 0.22 mol/L Na_2CO_3 - 0.28 mol/L NaHCO_3 由优级纯试剂配制。实验所用的去离子水（DIH₂O）电导约为 0.05 μS 。

(2) 色谱条件 使用 HPIC-AG₃ 和 HPIC-AS₃ 阴离子保护柱、分离柱及纤维抑制柱，淋洗液为 2.2 mmol/L Na_2CO_3 - 2.8 mmol/L NaHCO_3 ，流速 3.0 ml/min；再生液为 12.5 mmol/L H_2SO_4 ，流速 4.0 ml/min。进样量：100 μl ，电导检测器灵敏度： F^- 10 μS ， Cl^- 100 μS ， NO_3^- 及 SO_4^{2-} 30 μS 。

(3) 实验方法 将采过样的过氯乙烯膜卷成筒状放入 100 ml 具塞比色管中（采样面朝外），加满水，盖紧瓶塞，用超声波提取，用水作提取液，每张膜提取两次，第 1 次 1 h，第 2 次 0.5 h。每次的提取液分别转入 200 ml 容量瓶中，并用水定容，加 2.0 ml 淋洗液贮备液，摇匀，经 0.45 μm 微孔滤膜抽滤，对滤液进行测定。

方法平均回收率分别为 F^- 98.7%， Cl^- 103%， NO_3^- 101%， SO_4^{2-} 99.8%。

(4) 样品测定 在不同季节对本市 4 批 TSP 实际样品中的 F^- ， Cl^- ， NO_3^- 及 SO_4^{2-} 进行了测定。测定结果见表 9-10。

表 9-10 不同季节 TSP 中阴离子的测定结果 / ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

项 目	和睦小学				朝晖新村				南星桥			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
F^-	1.99	1.82	0.882	1.20	1.35	1.01	0.806	1.40	1.44	1.16	0.692	0.962
Cl^-	4.92	3.47	1.56	6.00	3.93	2.77	3.53	6.86	4.21	4.87	4.79	5.38
NO_3^-	16.2	16.1	4.50	12.0	12.8	12.3	6.52	13.4	13.6	14.7	7.52	11.5
SO_4^{2-}	27.7	45.2	24.8	21.1	24.7	33.4	28.4	33.0	26.2	39.7	27.8	18.9

注：表中数据为每天采样 24 h，连续采样 3 d 的平均值。A 为一季度，B 为二季度，C 为三季度，D 为四季度。

第二节 环境样品中阳离子的测定

1. 离子色谱法测定重金属离子^[9]

为了测定样品中汞和其他金属离子，样品中离子采用阴离子交换分离，柱后衍生，分光

光度法测定。

(1) 主要仪器与试剂

① 仪器：Dionex 4500i 型离子色谱仪，HPIC-CG5 保护柱，HPIC-CS5 分离柱，UV/vis 可变波长分光光度检测器，柱后衍生装置，Dionex 双笔记录仪，以上均为美国 Dionex 公司产品。

② 试剂。淋洗液：2.5 mmol/L 吡啶-2,6-二羧酸 (PDCA) + 3.16 mmol/L LiOH + 1.66 mmol/L Na₂SO₄, pH = 4.9。柱后衍生试剂：1.5 × 10⁻⁴ mol/L 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚 (5-Br-PADAP) + 0.96% (W/V) Triton X-100 + 0.06 mol/L 甘氨酸 + 0.059 mol/L NaOH + 0.012 mol/L NaCl, pH = 11.00。

标准溶液：汞 (1000 mg/LGBW 086917, 国家标准物质研究中心) 铅、铜、钴、锰、镉、镍、锌 (100 mg/L 或 40 mg/L, 中国科学院生态环境研究中心标样组)。所有试剂均为分析纯，使用去离子水配制。

(2) 色谱条件 分离柱：HPIC-CS5 (150 mm × 4 mm 内径, 13 μm)；进样量：274 μl；淋洗液流速：1.0 ml/min；柱后衍生试剂流速：0.5 ml/min；UV/vis 检测波长：565 nm；记录纸速：0.25 cm/min。

在选用最佳测定条件下，金属离子的色谱图如图 9-1 所示。汞和其他金属离子的线性范围、方法的相对标准偏差和检出限 (3 倍噪声) 列于表 9-11。

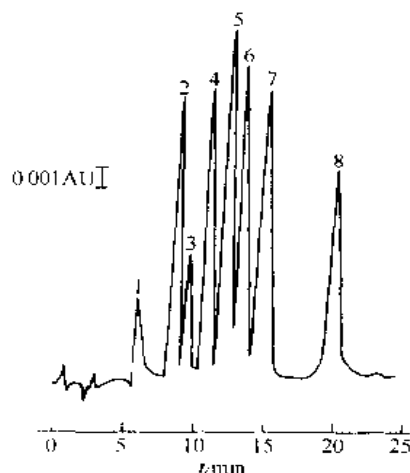


图 9-1 金属离子的色谱图
色谱峰 (peak): 1—Pb²⁺; 2—Cu²⁺;
3—Ni²⁺; 4—Zn²⁺; 5—Co²⁺;
6—Cd²⁺; 7—Mn²⁺; 8—Hg²⁺
其浓度分别为 3.0, 1.2, 0.1, 0.2, 0.3, 0.2, 1
(单位: mg/L)

表 9-11 各离子的相关系数、线性范围、相关标准偏差和检出限

金属离子	相关系数	线性范围/(mg/L)	相对标准偏差/(% n=7)	检出限/(mg/L)
Cu ²⁺	0.9997	0.003~0.5	3.55	0.003
Ni ²⁺	0.9998	0.1~4	4.84	0.1
Zn ²⁺	0.9975	0.002~0.5	2.07	0.002
Co ²⁺	0.9998	0.008~1.0	2.56	0.008
Cd ²⁺	0.9986	0.009~1.0	3.47	0.009
Mn ²⁺	0.9987	0.009~1.0	4.24	0.009
Hg ²⁺	0.9996	0.02~5.0	2.09 (n=9)	0.02

(3) 样品分析

将日本人头发标准样品 300 mg，消解后稀释至 5 ml，样品溶液经 0.45 μm 滤膜过滤后直接注入离子色谱仪进样管进行检测。两次测定结果每克样品中含汞 4.49 和 4.75 μg，平均值 4.62 μg/g，与日本国立公害研究所用原子吸收光谱法、中子活化法、原子荧光光谱及微波诱导等离子发射光谱法证实后所提供的 (4.4 ± 0.4) μg·g⁻¹ 的数据吻合。

2. 螯合离子色谱法分析复杂基体中痕量金属离子^[10]

针对不同的检测目的，利用螯合柱 (Metpac CC-1) 和浓缩柱 (TMC-1)，采用适当的洗脱液在线将基体中的阴离子、一价阳离子、碱土金属离子以及其他干扰离子除去，同时，浓缩富集待测的痕量金属离子，然后再选择适当的梯度淋洗体系，在含有双功能基的分析柱上

分离 Pb, Cu, Cd, Co, Zn 和 Ni 等过渡金属离子和 14 种镧系金属离子, 继而用在线柱后衍生和光度法检测。

(1) 主要仪器与试剂 仪器: 美国 Dionex 公司 DX-500 型离子色谱仪, DQP 进样泵, 紫外-可见分光检测器, 柱后衍生装置, 3.66 ml 定量管, 四元梯度泵 (AGP1, AGP2), 淋洗液脱气装置, AI-450 型色谱工作站。色谱柱为 Ionpac-CS5 分析柱, Ionpac CG5 保护柱, Ionpac CS5A 分析柱, Ionpac CG5A 保护柱, 亚胺基二乙酸型螯合柱 (Metpac CC-1), 磺酸型浓缩柱 (TMC-1)。

洗脱液: E_1 为 4.0 mol/L HCl-65% E_tOH ; E_2 为 2.0mol/L NH_4OAC , pH=5.5; E_3 为 1.0 mol/L HNO_3 -0.1 mol/L 草酸 (OX); E_4 为 0.1 mol/L NH_4NO_3 , pH=3.4; E_5 为 18 M Ω 去离子水; E_6 为 0.1 mol/L 草酸, 0.19 mol/L LiOH; E_7 为 0.1 mol/L 二甘醇酸 (DGA), 0.19 mol/L LiOH; E_8 为 6 mmol/L 吡啶-2,6-二羧酸 (PDCA), 0.01 mol/L LiOH, 0.05 mol·L⁻¹ LiCl; E_9 为 0.9% $NaNO_3$; E_{10} 为 0.168 mol·L⁻¹ OX, pH=4.7。

柱后衍生试剂: R_1 为 0.8 mmol·L⁻¹ 4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚 (PAR)-1.0 mol·L⁻¹ 冰醋酸-2.0 mol·L⁻¹ 氢氧化铵; R_2 为 0.3 mmol·L⁻¹ 2-[(5-溴-2-吡啶)-偶氮]-5-二乙氨基苯酚 (5-Br-PADAP)-0.8% Triton x-100-0.5 mol·L⁻¹ 氯化铵-0.3 mol·L⁻¹ 碳酸氢钠。

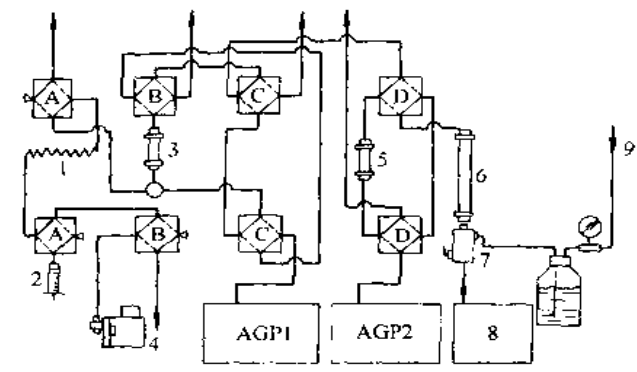


图 9-2 螯合离子色谱装置图
A 阀和 B 阀由 AGP1 泵的 5 阀控制, C 阀由 AGP1 泵的 6 阀控制, D 阀由 AGP2 泵的 5 阀控制。
1—定量管(loop); 2—注射管(syringe); 3—螯合柱 (MerPacCC 1); 4—进样泵(DQP); 5—浓缩柱(TMC-1); 6—分析柱(analytical column); 7—反应器(reactor); 8—检测器(detector); 9—气压(gas pressure)

本实验用试剂均为优级纯, 溶液均使用 18 M Ω 去离子水配制而成; 镧系金属、过渡金属及重金属离子标准溶液均购于国家标准物质研究中心。

(2) 实验方法 整合离子色谱装置按图 9-2 所示连接, 将浓缩富集程序、基体消除程序和梯度淋洗程序输入色谱工作站, 即可用工作站控制整个系统。

(3) 镧系金属离子分析 样品中镧系金属离子的分析过程、浓缩富集和基体消除操作条件如表 9-12 所示: (a) 用去离子水将定量管中的样品推入整合柱 Metpac CC-1, 样品中的阴离子和一价阳离子不被保留, 进入废液, 而多价阳离子被选择性地保留在柱子上; (b) 用醋酸铵缓冲溶液

表 9-12 整合浓缩和基体消除操作条件

时间/min	E_1 /%	E_2 /%	E_3 /%	E_4 /%	阀 AB	阀 C	阀 D	流速/(ml/min)
0.0	0	100	0	0	off ^②	on	off	1.0
2.0	0	100	0	0	off	on	off	2.0
4.0	0	100	0	0	off	on	off	2.0
4.1	0	0	0	100	off	on	off	2.0
5.0	0	0	0	100	off	on	off	2.0
5.1	100	0	0	0	on	on	off	1.5
9.5	100	0	0	0	on	on	off	1.5
9.6	0	0	100	0	off	off	off	1.0
13.5	0	0	100	0	off	off	off	1.0

续表

时间/min	$E_1/\%$	$E_2/\%$	$E_3/\%$	$E_4/\%$	阀 AB	阀 C	阀 D	流速/(ml/min)
13.6	0	0	0	100	off	off	off	2.0
17.0 ^②	0	0	0	100	off	off	on	1.0
17.1	0	0	100	0	on ^③	off	on	2.0
18.5	0	0	100	0	on	off	on	2.0
18.6	0	100	0	0	on	off	on	3.0
21.0	0	100	0	0	on	off	on	0.0
55.0	0	100	0	0	off	off	on	2.0
60.0	0	100	0	0	on	off	on	0.0

① 开始样品分析 (Sample analysis start); ② off 为图 9-2 中实线流路开通; ③ on 为图 9-2 中虚线流路开通; 0~2 min 样品泵开通, 2.0 ml/min。

洗脱样品基体中所含有的碱土金属离子; (c) 用盐酸-乙醇溶液将保留在螯合柱上的金属离子全部洗至浓缩柱 TMC-1 上, 样品中过渡金属离子被全部洗脱, 并继续用硝酸-草酸溶液洗脱, 样品中 90%~99% 的铁和铝被洗脱, 铜系金属离子被定量保留; (d) 用硝酸铵溶液将 TMC-1 柱从螯合型转变为铵型, 再与分析柱 (CS5) 连接, 用 PDCA 淋洗液将铜系金属离子洗至分析柱上, 再用草酸和二甘醇酸溶液进行梯度洗脱分离, 同时, 浓缩富集和基体消除系统被淋洗复原。

样品中铜系金属离子的分析。选用草酸和二甘醇酸溶液作梯度淋洗, 阴离子交换分离洗脱顺序是从 La 到 Lu。选用 PAR 进行柱后衍生, 检测波长为 520 nm。图 9-3 是人工合成的铜系金属离子溶液的色谱图。色谱条件为: 分离柱 Ionpac CS5 & CG5, 梯度程序 100% E_8 保持 1 min, 100% E_5 再保持 3 min, 然后 5 min 内梯度从 40% E_5 , 60% E_6 达到 30% E_5 , 70% E_6 , 9 min 内再达到 59% E_5 , 25% E_6 , 16% E_7 , 10 min 内再达到 54% E_5 , 25% E_6 , 21% E_7 , 最后 5 min 内达到 54% E_5 , 20% E_6 , 26% E_7 , 流速 1.0 ml·min⁻¹; 柱后衍生试剂 PAR, 0.7 ml/min⁻¹, 检测波长 $\lambda = 520$ nm。

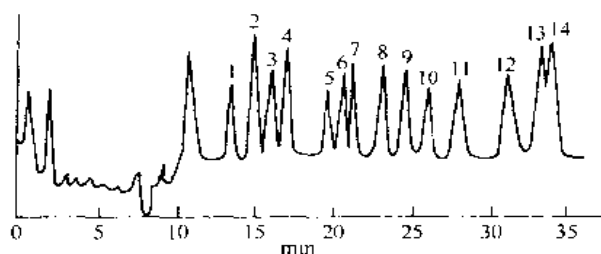


图 9-3 人工合成铜系金属离子溶液的色谱图

1—La(240 $\mu\text{g/L}$); 2—Ce(200 $\mu\text{g/L}$); 3—Pr(96 $\mu\text{g/L}$);
4—Nd(96 $\mu\text{g/L}$); 5—Sm(32 $\mu\text{g/L}$); 6—Eu(32 $\mu\text{g/L}$);
7—Gd(32 $\mu\text{g/L}$); 8—Tb(32 $\mu\text{g/L}$); 9—Dy(32 $\mu\text{g/L}$); 10—Ho
(40 $\mu\text{g/L}$); 11—Er(32 $\mu\text{g/L}$); 12—Tm(53.3 $\mu\text{g/L}$); 13—Yb
(64 $\mu\text{g/L}$); 14—Lu(80 $\mu\text{g/L}$), Al(3.0 g/L), Fe(3.0 g/L),
Ca(6.0 g/L), Mg(6.0 g/L), Cu, Ni, Zn, Co, Mn(200 mg/L)

准确度和检测限。在最佳分离条件下, 对于 La, Ce (15~400 $\mu\text{g/L}$), Pr, Nb, Yb, Lu (6~120 $\mu\text{g/L}$), Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho (2~64 $\mu\text{g/L}$), Er, Tm (3~100 $\mu\text{g/L}$); 线性相关系数在 0.998 以上; 相对标准偏差 ($n=7$) 为 1.8%~5.5%; 从 La 至 Lu 检出限依次为 6.7 $\mu\text{g/L}$, 2.7 $\mu\text{g/L}$, 1.7 $\mu\text{g/L}$, 1.3 $\mu\text{g/L}$, 0.7 $\mu\text{g/L}$, 0.7 $\mu\text{g/L}$, 0.6 $\mu\text{g/L}$, 0.7 $\mu\text{g/L}$, 0.6 $\mu\text{g/L}$, 0.7 $\mu\text{g/L}$, 0.9 $\mu\text{g/L}$, 1.3 $\mu\text{g/L}$, 1.5 $\mu\text{g/L}$, 1.9 $\mu\text{g/L}$ 。

样品分析。为了确认方法的可靠性, 测定数据与 ICP-MS 值进行比较。结果列于表 9-13。由表可知两种方法的结果颇为一致。

(4) 过渡金属及重金属离子分析 样品中过渡金属及重金属的分析过程浓缩富集和基体消除操作①、②步与 (3) 同。③用 5 ml 0.02 mol·L⁻¹ 焦磷酸-2.0 mol/L 醋酸铵溶液 (pH=5.5) 洗脱样品基体中所含有的三价离子; ④用 6 ml 0.5 mol/L 硝酸溶液将保留在螯合柱上

的金属离子全部定量洗脱至浓缩柱 TMC-1 上；⑤用 12 ml 0.18% 硝酸钠溶液将 TMC-1 柱从酸型变为钠型，再与分析柱（CS5A）连接，用草酸和硝酸钠溶液进行梯度洗脱分离，同时，浓缩富集和基体消除系统被淋洗复原。

表 9-13 球墨铸铁、包头矿、土壤和玉米叶的分析结果与 ICP-MS 值的比较

镧系金属	球墨铸铁 / (ng/g)		包头矿 / (ng/g)		土壤 / (μg/g)		玉米叶 / (μg/g)	
	IC	ICP-MS	IC	ICP-MS	IC	ICP-MS	IC	ICP-MS
La	4.59	4.50	4.52	4.72	30.40	32.80	18.20	18.51
Ce	9.90	10.82	11.09	12.31	65.40	68.30	10.09	10.04
Pr	0.89	0.79	2.23	2.05	7.20	7.30	3.92	3.45
Nd	2.25	2.45	8.51	9.38	25.60	29.20	5.65	5.19
Sm	0.19	0.19	0.83	0.92	5.20	5.40	0.57	0.51
Eu	0.022	0.018	0.13	0.13	1.00	1.02		0.045
Gd	0.13	0.14	0.19	0.19	4.40	4.80	0.40	0.38
Tb		0.016	0.030	0.031	0.58	0.77		0.045
Dy	0.051	0.054	0.045	0.043	4.10	4.00		0.013
Ho	0.010	0.0088	0.018	0.016	4.60	3.99		0.0026
Er	0.033	0.029	0.038	0.044	2.00	2.02		0.022
Tm		0.0050		0.0014	0.59	0.32		0.00070
Yb		0.027		0.0057	2.40	1.90		0.0015
Lu		0.0090		0.00075		0.30		0.0011

样品中过渡金属离子及重金属离子分析

① 离子的分离。为避免 Mn^{2+} 与 Cd^{2+} 共洗脱，进样前加入高硫酸铵将 Mn^{2+} 氧化为高锰

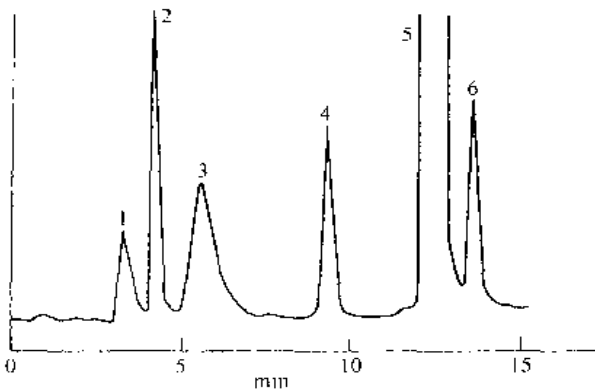


图 9-4 人工合成的过渡金属离子溶液的色谱图

1— Pb^{2+} (80μg/L)；2— Cu^{2+} (30μg/L)；3— Cd^{2+} (24μg/L)；
4— Co^{2+} (24μg/L)；5— Zn^{2+} ；6— Ni^{2+} (24μg/L)， Al^{3+} (2.0 g/L)， Fe^{3+} (2.0 g/L)， Ca^{2+} (5.0 g/L)， Mg^{2+} (5.0 g/L)

酸根，在基体消除部分消除。后用草酸作洗脱液， Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 以阳离子形式在阳离子交换基上分离， Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 则以阴离子形式在阴离子交换基上分离。洗脱顺序是 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 。用 5-Br-PADAP 作柱后衍生剂，检测波长为 560 nm。图 9-4 是人工合成的过渡金属离子溶液的色谱图。色谱条件为：分离柱 Ionpac CS5A&CG5A，梯度程序：保持 8 min 7% E_9 ，27% E_{10} ，66% E_5 ，然后再保持 10 min 7% E_9 ，60% E_{10} ，33% E_5 ，流速 1.0 ml/min。柱后衍生试剂 5-Br-PADAP，0.5 ml/min，检测波长 $\lambda = 560\text{ nm}$ 。

准确度 and 检测限。在最佳分离条件下，对于 Pb^{2+} (5 ~ 640 μg/L)， Cu^{2+} ， Co^{2+} ， Ni^{2+} (1.5 ~ 192 μg/L)， Cd^{2+} (3 ~ 384 μg/L)，线性相关系数都在 0.999 以上；相对标准偏差 ($n = 7$) 1.8% ~ 5.1% 之间； Pb^{2+} ， Cu^{2+} ， Cd^{2+} ， Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的检测限依次为 2.0 μg/L，0.2 μg/L，0.6 μg/L，0.2 μg/L，0.2 μg/L。

样品分析。为了确认方法可靠性，选用一系列具有标准值的样品，进行对照试验。结果

列于表 9-14。从表中可知，二者之间结果吻合。

表 9-14 桃叶、茶叶、贻贝、对虾和猪肝的分析结果与标准值之间的比较

金属 /(μg/g)	桃叶		茶叶		贻贝		对虾		猪肝	
	测定值 IC	标准值 Certified	测定值 IC	标准值 Certified	测定值 IC	标准值 Certified	测定值 IC	标准值 Certified	测定值 IC	标准值 Certified
Pb	1.03	0.99	1.11	1.06	0.24	0.30	0.45	0.54	2.07	1.96
Cu	10.06	10.40	18.10	16.20	4.36	4.66	18.30	17.20	7.11	7.70
Cd			0.041	0.032	4.87	4.50	0.029	0.023	0.081	0.067
Co	0.22	0.25	3.30	3.20	0.035	0.029	0.12	0.10	0.90	0.94
Ni			8.15	7.61					1.00	1.03

3. 低压离子色谱法测定水和酸雨样品中的 Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子^[11]

低压离子色谱法不仅能测定水样中的阴离子，同样也能用于测定水和酸雨中的阳离子。

水和酸雨样品中 Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 阳离子，在阳离子交换柱上分离，以 1.4 mmol/L HNO_3 和 0.6 mmol/L 乙二胺 + 1.2 mmol/L HNO_3 溶液作淋洗液流速为 1.6 ml/min，用电导检测器检测。进样量为 1.0 μl 时， Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子的检测限（2 倍噪声比），分别为 0.020 μg/ml, 0.050 μg/ml, 0.10 μg/ml, 0.250 μg/ml, 2.5 μg/ml 和 1.0 μg/ml。其线性范围为： Li^+ = 0 ~ 28, Na^+ = 0 ~ 52, NH_4^+ = 0 ~ 52, K^+ = 0 ~ 60, Ca^{2+} = 0 ~ 200, Mg^{2+} = 0 ~ 100 μg/ml，相对标准偏差 ($n = 9$) (%) 为 Li^+ 3.2, Na^+ 2.6, NH_4^+ 1.8, K^+ 2.6, Ca^{2+} 1.6, Mg^{2+} 1.6。

(1) 主要仪器与试剂 仪器：ZJ-4 低压离子色谱仪，含电导检测器（成都科技大学）；记录仪（上海大华仪表厂）；50 μl 微量注射进样器；阳离子分离柱：ClnK-5[#] (85 mm × 5 mm)/CZ-2[#] (85 mm × 5 mm) (成都科技大学)。

1.0 mg·L⁻¹ 贮备液的配制

Li^+ ：称取 8.7034 g LiCl（分析纯），溶于 2 次石英蒸馏水中，并稀释至 1 L。

Na^+ ：称取 2.3050 g Na_2CO_3 （基准试剂，国家标准物质中心），溶于 10 ml HCl，用 2 次石英蒸馏水稀释至 1 L。

NH_4^+ ：称取 2.9640 g NH_4Cl （分析纯），溶于 2 次石英蒸馏水中，并稀释至 1 L。

K^+ ：称取 1.9067 g 已干燥过的 KCl（基准试剂），溶于 2 次石英蒸馏水中，并稀释至 1 L。

Ca^{2+} ：称取 2.5000 g 已干燥过的 CaCO_3 （基准试剂），溶于 10 ml HCl 用 2 次石英蒸馏水稀释至 1 L。

Mg^{2+} ：称取 1.6590 g 灼烧过的 MgO（光谱纯），溶于 10 ml HCl，用 2 次石英蒸馏水稀释至 1 L。

工作标准溶液，由上述标准贮备液定量稀释而成。

硝酸淋洗贮备液（0.1 mol/L），由高纯的硝酸稀释制备，0.14 mmol/L HNO_3 淋洗液，由贮备液定量稀释。

(2) 样品测定

① 样品的采集与保存：采样时一般不加保护剂，随采随测；水样装于硬质的聚乙烯瓶；深井水采自人民大学院内的深井水；湖水采自颐和园的昆明湖中；康溪天然矿泉水（商品瓶装）；自来水是实验室自来水；酸雨为重庆地区。

② 样品的预处理：采样后立即用 0.45 μm 的微孔有机滤膜过滤，滤膜使用前最好用去离子水浸泡一段时间，然后用水冲洗数次。样品适当稀释后再测定，稀释可用去离子水，亦

可用淋洗液稀释，以减小水负峰的干扰。

③ 样品测定：按所述色谱条件，对于井水、湖水、矿泉水、自来水和酸雨样品进行测定，结果列于表 9-15 中，从表中可知，加标回收率在 83%~110% 之间。结果是满意的。

表 9-15 样品测定结果 ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)^①和回收率/%

离子	Li^+			Na^+			NH_4^+		
	含量	加入	回收率	含量	加入	回收率	含量	加入	回收率
深井水	ND	2.8	106	37.2	9.0	83	ND	7.0	110
湖水	ND	2.8	94	21.9	9.0	101	ND	7.0	106
矿泉水	ND	2.8	110	10.4	9.0	110	ND	7.0	110
自来水	ND	2.8	110	9.6	9.0	110	0.3	7.0	109
酸雨	ND	2.8	104	0.7	1.0	100	2.0	7.0	108

离子	K^+			Ca^{2+}			Mg^{2+}		
	含量	加入	回收率	含量	加入	回收率	含量	加入	回收率
深井水	2.5	16	108	37.6	100	86	36.1	50	98
湖水	2.7	16	108	28.2	100	86	22.6	50	101
矿泉水	ND	16	110	28.9			26.4	50	88
自来水	1.4			28.7	100	91	14.6		
酸雨	0.7			ND	50	98	ND	25	104

① 3 次测定平均值；ND：未检出。

4. 冰雪样品中阴、阳离子的离子色谱法测定^[12]

冰芯分辨率高，记录时间长，提取信息大，通过对冰芯化学物质的恢复，可以获得大气环境的背景信息，可以揭开历史，研究现在，预测未来大气环境演变过程，现介绍用 DX-100 型离子色谱仪对冰雪样品中阴、阳离子的测定。

(1) 主要仪器与试剂

① 仪器：DX-100 型离子色谱仪，电导检测器。

② 标准溶液的配制：将 KBr, NaNO_2 , NaF, NaCl, NaNO_3 , K_2SO_4 , KH_2PO_4 在 120℃ 烘箱烘 3 h 左右，取出置干燥器中冷却 30 min 左右，用分析天平称取所需量，用去离子水配制 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 的贮备液，低温保存，分析前稀释至实验所需要浓度。

(2) 实验用色谱条件 分析阴离子选用 Ionpac AS4A-SC 分离柱。淋洗液为 1.7 mmol/L NaHCO_3 和 1.8 mmol/L Na_2CO_3 混合溶液，流速为 2.0 ml/min。

分析阳离子选用 Ionpac CS12 阳离子交换柱，以 20 mmol/L 甲烷磺酸 (MSA) 作淋洗液，流速为 1.0 ml/min。

分析方法精密度的测定：把 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ F^- ，3 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Cl^- ，5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ NO_2^- ，10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Br^- ，10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ NO_3^- ，15 $\mu\text{g}/\text{ml}$ PO_4^{3-} ，15 $\mu\text{g}/\text{ml}$ SO_4^{2-} 混合液进样 9 次，测定结果见表 9-16。

表 9-16 阴离子测定精密度

阴离子	9 次平均值浓度/ $(\mu\text{g}/\text{ml})$	绝对标准偏差/%	相对标准偏差/%
F	1.994	0.014	0.69
Cl^-	3.046	0.069	2.26
NO_2^-	5.009	0.016	0.31
Br^-	10.110	0.069	0.68
NO_3^-	10.120	0.079	0.80
PO_4^{3-}	15.002	0.029	0.19
SO_4^{2-}	15.010	0.036	0.25

把 2 $\mu\text{g/ml}$ Li^+ , 5 $\mu\text{g/ml}$ Na^+ , 10 $\mu\text{g/ml}$ NH_4^+ , 10 $\mu\text{g/ml}$ K^+ , 5 $\mu\text{g/ml}$ Mg^{2+} , 10 $\mu\text{g/ml}$ Ca^{2+} 混合液进样 7 次, 结果列于表 9-17。

表 9-17 阳离子测定精密度

阳离子	7 次平均值浓度/ $(\mu\text{g/ml})$	绝对标准偏差/%	相对标准偏差/%
Li^+	2.010	0.020	1.00
Na^+	5.020	0.030	0.77
NH_4^+	10.000	0.054	0.54
K^+	10.150	0.250	2.50
Mg^{2+}	5.030	0.041	0.81
Ca^{2+}	10.103	0.088	0.88

(3) 样品分析 样品于 1995 年采集黑龙江省五大连池地区的白龙洞和水晶宫两洞冰层。分析前样品从低温取出, 室温自然融化后立即分析。分析结果列于 9-18。

表 9-18 五大连池地区洞穴冰、泉水和湖水的离子含量/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$

采样位置	样品类型	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Σ 阳离子	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Σ 阴离子
白龙洞顶	冰花	0.524	0.402	0.317	0.236	1.479				
白龙洞底	纯净水	0.542	0.209	0.504	0.191	1.446	0.132		1.172	1.304
	污化水	1.011	1.131	15.377	1.190	18.709	0.768		7.092	7.860
	平均	1.503	2.006	2.420	0.771	6.700	1.524	2.536	5.085	9.146
水晶宫底	纯净水	0.328	0.206	0.317	0.103	0.954	0.165	0.084	0.155	0.404
	污化水	2.959	1.871	9.484	1.355	15.669	2.150	1.173	1.296	4.619
	平均	2.022	1.889	1.328	0.523	5.762	1.239	0.484	0.940	2.664
二龙眼	泉水	19.60	11.05	1.439	4.320	36.409				
药泉湖	湖水	25.41	11.47	0.317	1.099	38.296				
桦林沸泉	泉水	24.29	11.37	0	0.576	36.235				
火烧山石海	泉水	22.85	10.19	2.936	1.632	37.608				

第三节 环境样品中有机和无机阴离子同时测定

1. 离子色谱法同时测定有机和无机阴离子^[13]

试验选用 Ionpac AS-10 (44mm) 分离柱, Ionpac AG-10 前置柱 AMMS-II 阴离子微膜抑制器 (均为 DIONEX 公司), 淋洗液为 80 mmol/L NaOH, 流速为 0.75 ml/min, 进样体积为 70 μl , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} 甲酸根和乙酸根等 5 种阴离子, 在 20 min 内全部洗出, 用电导检测器检测。再生液为 25 mmol/L 的硫酸。5 种阴离子的线性范围和检测限列于表 9-19。

表 9-19 5 种阴离子的线性范围、检测限及精密度

项目	F^-	甲酸根	乙酸根	Cl^-	SO_4^{2-}
线性范围/ (mg/L)	0.16~1.44	1.6~14.4	0.4~3.6	0.36~2.88	0.4~3.6
相关系数	0.9995	0.9994	0.9990	0.9998	0.9997
检测限/ (mg/L)	0.007	0.5	0.005	0.006	0.02
CV/%	1.4	1.4	0.9	3.1	1.4

(1) 主要仪器和试剂

① 仪器: DX-100 型离子色谱仪, 电导检测器 (DIONEX 公司)。

② 试剂：有机酸盐为分析纯，其余为优级纯。实验用水为二次去离子水（电导率 $<0.5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ）。

(2) 样品分析 按所选用的实验条件，测定了1996年1月27日晚沈阳市6个采样点雪样中 F^- 、乙酸根、甲酸根、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 。并做了全部雪样中甲酸根的回收试验，测定结果列于表9-20。

表 9-20 雪样测定结果/(mg/L)

样品	F	乙酸根	甲酸根	甲酸根回收率/%	Cl	SO_4^{2-}
1	3.73	0	1.84	90	5.31	85.33
2	5.28	0	1.74	97	12.76	150.7
3	1.80	0	0.99	98	1.84	40.04
4	1.85	0	1.05	95	2.76	44.47
5	1.30	0	1.15	96	15.93	32.36
6	1.60	0	1.26	96	10.25	98.15

第四节 环境样品中有机阴离子的测定

1. 雨水中有机酸的离子色谱法测定^[14]

用 $\text{pH}=3.40$ 的 1 mmol/L 的邻苯二甲酸为淋洗液，流速为 1.0 ml/min 时，用离子色谱法可有效地测定甲酸，乙酸，丁二酸，乳酸，苯甲酸，抗坏血酸和果糖酸。而常见的无机阴离子 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 F^- 、 CO_3^{2-} 等不干扰测定。

(1) 主要仪器与试剂

① 仪器：离子色谱仪：日本东洋曹达 HLC-601 型；电导检测器：CM-8000 型；阴离子分离柱：TSK gel IC-Anion-SW (4.6 mm 内径 $\times 50 \text{ cm}$)。超声波振荡真空除气装置。

② 试剂：邻苯二甲酸、甲酸和乙酸为分析纯；乳酸为化学纯；丁二酸为色谱标准；果糖酸为生化试剂；抗坏血酸和氢氧化钾为优级纯。水为一次蒸馏水再经超纯水装置处理，电阻率为 $10\sim 15 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

标准溶液配制。固体有机酸，准确称取后，用去离子水配制成 1.0 ng/ml 的标准溶液，低温避光保存，用时稀释。

液体有机酸，用移液管准确移取一定量的有机酸于容量瓶中，加去离子水定容，配成贮备液。以酚酞作指示剂，用标定过的 NaOH 标定有机酸，然后将有机酸置于低温避光处保存，用时稀释。

淋洗液配制。称取一定量的邻苯二甲酸，加去离子水配制成 1 mmol/L ，用 0.05 mol/L 的 NaOH 调节 pH 值。将调节好 pH 值的淋洗液，经 $0.45 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤，用超声波真空除气装置除气后使用。

按所选用的实验条件，几种有机酸的线性范围、检测限等列于表9-21。

表 9-21 几种有机酸的线性范围、检测限、变异系数

有机酸	甲酸	乙酸	乳酸	丁二酸	苯甲酸	抗坏血酸	果糖酸
线性范围/($\mu\text{g/ml}$)	20	63	18.5	30	32	120	70
相关系数	0.999	0.999	0.999	0.999	0.998	0.999	0.997
检出限/($\mu\text{g/ml}$)	0.05	0.20	0.08	0.10	0.04	0.70	0.30
变异系数/%	2.6	0.8	4.4	1.8	1.0	0.4	1.9

(2) 雨水样品分析 雨水样品分别从北京和广州两地区采集。雨水样品采集后经 $0.45\ \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤, 加入 $0.5\ \text{ml}$ 的氯仿作保护剂, 低温避光保存。

按选定的试验条件进行分析, 结果列于表 9-22。

表 9-22 雨水样品的分析结果 / ($\mu\text{g/ml}$)

样 品	甲酸	乙酸	乳酸	样 品	甲酸	乙酸	乳酸
标样 1 [#]	1.00	1.00	1.00	广州雨样 1 [#]	1.90	2.00	0.83
北京雨样 1 [#]	1.08	0.84	—	广州雨样 2 [#]	1.63	1.50	0.75
北京雨样 2 [#]	0.38	—	0.70	广州雨样 3 [#]	1.72	1.39	1.03
标样 2 [#]	1.00	1.00	1.00	广州雨样 4 [#]	0.92	1.36	1.12

注: 广州雨样和北京雨样是分两次做。

2. 离子色谱分析邻、间、对硝基苯酚^[15]

用 HPIC-AS4A 分离柱, $10\ \text{mmol/L}\ \text{NaNO}_2$ 为淋洗液, 流速为 $1\ \text{ml/min}$, 紫外检测波长 $254\ \text{nm}$ 色谱条件下, 能有效分离和测定邻硝基苯酚、间硝基苯酚和对硝基苯酚这 3 种异构体。

当硝基苯酚的浓度小于 $0.1\ \text{g/L}$ 时, 浓度与峰面积呈线性关系, 回归方程为 $y = 0.001493x - 0.01211$, $r = 0.9991$ 以噪声的 2 倍为检测限的标志, 测得 3 种异构体的最小检测浓度在 $(7.6 \times 10^{-4}) \sim (9.3 \times 10^{-4})\ \text{g/L}$ 之间。

(1) 主要仪器与试剂

① 仪器: 美国载安公司 2010i 离子色谱仪, 配自制的 WLS-1 型往复式螺旋双柱塞泵。

② 试剂: 邻硝基苯酚、间硝基苯酚、对硝基苯酚及亚硝酸钠为分析纯。

(2) 样品测定 称取 $0.1\ \text{g}$ 工业对硝基苯酚, 用 $10\ \text{mmol/L}$ 的亚硝酸钠溶液溶解, 定容于 $100\ \text{ml}$ 容量瓶中, 进样量 $50\ \mu\text{l}$, 测得邻硝基苯酚、间硝基苯酚、对硝基苯酚的含量分别为 0.078% 、 0.026% 及 98.23% , 平行 5 次测定, RSD 分别为 0.4% 、 0.9% 及 0.5% 。

参 考 文 献

- Haider A. Khwaja, Adil R. Khan and Sumazah Qureshi. Ion Chromatographic Determination of Anions in Environmental Samples. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1999, vol. 75 (3): 285 ~ 297
- 阎炎, 宋强. 酸雨中阴离子的微孔离子色谱柱法测定. *环境化学*, 1997, 16 (1): 94 ~ 95
- 侯小平, 阎炎, 宋强. 新型离子色谱柱对常见阴离子分析应用研究. *环境化学*, 1997, 16 (4): 395 ~ 397
- 李玉兰. 单柱离子色谱法同时测定地面水中阴离子. *中国环境监测*, 1998, 14 (4): 23 ~ 24
- 陶钢, 牛星梅, 许立峰. 离子色谱法测定地表水中阴离子的研究. *理化检验-化学分册*, 2000, 36 (10): 459 ~ 461
- 吴涤尘, 侯小平, 韩恒斌. 低压离子色谱法测定水和酸雨样品中 F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 离子. *环境化学*, 1996, 15 (3): 273 ~ 277
- 侯小平, 宋强, 沈冬青等. 紫外检测-离子色谱法测定油田水中碘离子. *环境化学*, 1997, 16 (5): 473 ~ 477
- 张忠山, 陆莹. 离子色谱法测定大气总悬浮颗粒物中的 F^- , Cl^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-} . *色谱*, 1999, 17 (3): 313 ~ 314
- 侯艳文, 牟世芬, 阎炎等. 离子色谱柱后衍生法测定汞、锰、钴、锌、镍和铜. *分析化学*, 1997, 25 (11): 1241 ~ 1245
- 吕海涛, 牟世芬, 侯小平, 童沈阳. 螯合离子色谱法分析复杂基体中痕量金属离子的研究. *色谱*, 1998, 16 (2): 100 ~ 104
- 吴涤尘, 阎炎, 韩恒斌. 低压离子色谱法测定水和酸雨样品中的 Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子. *环境化学*, 1996, 15 (5): 441 ~ 445
- 黄翠兰, 蒲健辰, 李忠勤, 侯书贵. DX-100 型离子色谱用于冰雪样品中阴、阳离子的测定. *环境化学*, 1998, 17 (2): 195 ~ 199
- 胡枢, 魏育良, 丛丽. 离子色谱法同时测定有机和无机阴离子. *上海环境科学*, 1997, 16 (2): 30 ~ 31
- 叶汝求, 张辰, 吴小蔚. 雨水中有机酸的离子色谱法测定. *环境化学*, 1987, 6 (6): 36 ~ 41
- 傅厚墩. 离子色谱法分析邻、间、对硝基苯酚. *分析化学*, 1997, 25 (10): 1169 ~ 1171

第十章 化学修饰电极在环境分析中的应用

第一节 化学修饰电极概述

一、化学修饰电极的制备及类型

化学修饰电极 (Chemically Modified, Electrode, CME) 是利用化学和物理的方法, 将具有优良化学性质的分子、离子或聚合物固定在电极表面, 赋予电极某种特定性质, 以使其高选择地进行所期望的反应, 实现电极的功能设计, 从而使待测物进行有效的分离富集。借控制电极电位进一步提高选择性, 而且还能把测定方法 (如脉冲伏安法、溶出伏安法等) 的灵敏性和化学反应的选择性相结合。因此, 可以认为化学修饰电极是把分离、富集和测定三者结合在一起的理想体系。在分析化学中具有广阔的应用前景。

化学修饰电极的基底材料主要是碳 (石墨、热解石墨、碳糊和玻碳)、贵金属 (铂、金) 和半导体等。这些基底材料在修饰之前, 必须进行表面的清洁处理, 用金刚砂纸, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末在粒度降低的顺序下机械研磨, 抛光, 再在超声水浴中清洗。得到平滑、光洁、新鲜的表面以备修饰用。

化学修饰电极, 按修饰的方法可分为共价键合型, 吸附型和聚合物型 3 种^[1]。

1. 共价键合型修饰电极

这类电极是将被修饰的分子通过共价键的连接方式结合到电极表面, 修饰的一般步骤为: 电极表面预处理 (氧化、还原等), 引入键合基, 然后再通过键合反应接上官能团, 这类电极较稳定, 寿命长。电极材料有碳电极, 金属和金属氧化物电极。

共价键合单分子层, 一般只有 $(0.1 \sim 1) \times 10^2 \text{ nm}$ 厚, 修饰后电极的导电性好, 官能团接着较牢固。但修饰步骤繁琐、费时, 而且最终能接上的官能团的覆盖量较低, 所含活性体的表面浓度低, 严重影响电极的重现性。

2. 吸附型修饰电极

吸附型修饰电极是利用基体电极的吸附作用将特定官能团的分子修饰到电极表面, 它可以是强吸附物质的平衡吸附, 也可以是离子的静电引力, 还可以是 LB 膜的吸附方式。LB 膜吸附是将不溶于水的表面活性物质在水平面上铺展成单分子膜 (Langmuir-Blodgett 膜, LB 膜) 后, 其亲水基伸向水相, 而疏水基伸向气相。当该膜与电极接触时, 若电极表面是亲水性的, 则表面活性物质的亲水基向电极表面排列, 得到高度有序排列的分子。

吸附型修饰电极的修饰物通常为含有不饱和键, 特别是苯环等共轭双键结构的有机试剂和聚合物, 因其 π 电子能与电极表面交叠, 共享而被吸附。硫醇、二硫化物和硫化物能借 S 原子与金的作用在金电极表面形成有序的单分子膜, 称为自组装 (Self Assembling, SA) 膜。

被吸附修饰的试剂很多是配合剂, 它对溶液中的组分可进行选择性的富集, 大大提高测定的灵敏度。

吸附型修饰电极基本上是单分子层, 所含活性体的表面浓度低, 严重影响电极的重现性和寿命。

3. 聚合物型修饰电极

这种修饰电极的聚合层可通过电化学聚合、有机硅烷缩合和等离子体聚合连接而成。

电化学聚合是将单体在电极上氧化或还原，产生正离子自由基或负离子自由基，它们再进行缩合反应制薄膜。

有机硅烷缩合是利用有机硅烷化试剂易水解，发生水解聚合生成分子层。

等离子体聚合是将单聚体的蒸气引入等离子体反应器中进行等离子放电，引发聚合反应，在基体上形成聚合物膜。

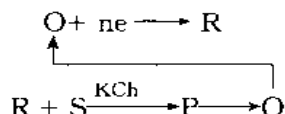
与单分子层相比，聚合物薄膜提供了本身所固有的化学和物理的稳定性，聚合物薄膜中含有大量的活体（约 $10^{-10} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，相当于 $1 \sim 10^5$ 个单分子层），其电化学响应灵敏，容易观测。聚合物修饰电极制备简单，方法多样，薄膜与电极的接着牢固，电极寿命长。特别是聚合物性质与表面、结构、组成相结合，造成如空间的、静电的、化学的等特殊微环境，可广为分析测定所用。聚合物薄膜已发展有氧化还原（redox）型，离子交换型以及电子导电型等几类。除有机高分子外，近年来无机高分子膜也有进展，这将大大推动化学修饰电极在分析化学和环境分析化学中应用的发展。

二、化学修饰电极在分析化学中的应用

化学修饰电极在分析化学中的应用，按反应类型—电催化，选择富集、选择渗透、媒介作用，专一结合及电化学传感进行介绍^[2]。

1. 电催化

作为催化剂是电活性 Redox 体（O/R）。待测物在空白电极（基体电极）上的反应迟缓，呈现较高的过电位。而接着的氧化态 O 在电极上迅速还原，其还原态 R 与 S 发生化学反应，生成产物 P，而本身又被氧化为 O，形成 EC 循环，如下式所示：



化学修饰电极电催化有 3 个重要特性：（a）催化反应发生在电催化剂 redox 体式的电位上。（b）催化剂的电位要和待测物的比较接近，这可降低 R + S 反应的自由能。在实际选择电催化剂时，要照顾到保持适当快的反应速率。（c）电催化成功地发生在氧化（或还原）反应的更负（或更正）的电位上（与空白电极相比）。这 3 点构成了设计思想的依据。

2. 选择富集、分离

待测物可通过与电极表面接着的化学基团发生反应而被富集，分离。化学修饰电极表面与待测物发生的反应主要包括离子交换，络合以及化学反应等类型。

离子交换，系通过修饰表面的静电作用，对荷相反电荷的离子吸引而富集，常见的阴离子交换剂有聚 4-乙烯吡啶，季碱化聚乙烯吡啶等。它们在酸性溶液中发生质子化而吸引溶液中的阴离子，它对于 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ， $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$ 等高价阴离子富集效果好。

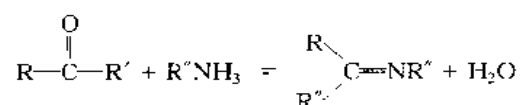
阳离子交换剂中最重要的是美国杜邦公司生产的 Nafion。Nafion 膜是化学修饰电极的化学和热稳定性好，有利于分析应用。Nafion 是一种过氟磺酸化的离聚体。起离子交换作用的是磺酸基团，形成“亲水畴”，而氟碳骨架部分形成了“憎水畴”。正是由于这种结构的关系，它对阳离子的选择性高（特别是对那些憎水的、大的阳离子），并且结合牢固。如 Nafion 对 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的分离系数 K_p 达 $10^6 \sim 10^7$ ，而相对钠离子的选择系数

$K_{Na}^{M^{n+}}$ 仅达 10^4 。报道 α -环糊精-Nafion CME 对于邻位, 对位的硝基苯酚有很高的选择性。Nafion 是一阳离子交换剂, 对金属阳离子具有高渗透性, 而且还可防止电极表面被有机质如腐殖酸或蛋白质玷污。镀上 Nafion 玻碳电极可直接用阳极溶出伏安法测定血、尿和汗中 Cd、Pb 和 Cu。

络合反应, 在电极表面修饰络合剂或螯合剂。待测离子与修饰表面发生络合而被富集, 这方面分析应用例子较多。一般地讲, 在分析化学上用来络合金属离子的试剂, 适宜条件下大多可借化学修饰电极作富集、分离。

联合络合反应和离子交换反应的化学修饰电极能更有效地富集、分离。如 $DC_{18}C_6$ -Nafion/GC 电极 ($DC_{18}C_6$ -二环己基 18 冠 6), 分别用于铊、银和铅的测定, 大大提高了选择性和灵敏度。检出限为 $Tl(I) 2 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$, $Ag(I) 2 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ 及 $Pb(II) 5 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ 并用于实际样品分析。

化学反应, 在 Pt 电极表面引入含胺基的基团, 将这种化学修饰电极浸入羰基化合物的试液中, 发生如下的化学反应:



在电极表面形成亚胺基基团。测定此时电极上的还原电流, 亚胺基基团与溶液中羰基化合物的浓度成正比关系。用脉冲伏安法醛基二茂铁的检测限可达 10^{-7} mol/L , 100 倍的二茂铁共存不干扰, 说明此方法测定羰基化合物选择性很高。

3. 选择渗透

借电极表面修饰薄膜的渗透性, 有选择地使某种分子或离子透过膜孔, 起到“分子筛”作用也是化学修饰电极对待测物分离、富集的途径之一。它是基于溶液中分子或离子的大小及荷电, 空间结构等的差异而在修饰膜上分离。如醋酸纤维素聚合物膜在碱性溶液中水解时可以形成均匀的孔。控制电极表面上此膜的孔径, 可有选择地允许某种特定分子通过。在醋酸纤维素薄膜电极上, 测定金属离子的方法得到改善。其制备简单、价廉和稳定, 是一种实用的电分析电极。联合选择渗透和离子交换的双重作用, 如醋酸纤维素与 Nafion 复合的双层膜, 可使富集, 分离效果更加显著。Nafion 没有交联结构, 因而其孔径较大, 能吸引较大的阳离子通过。若在其上加一层孔径较小的醋酸纤维素膜, 只允许 DA 通过, 则能排除其他分子较大的神经传递物的干扰, 显著提高化学修饰电极测定 DA 的选择性。

4. 媒介反应

许多生物大分子 (如细胞色素 C、血红蛋白等) 在电极上非均相电子转移过程非常慢, 造成研究和测定的困难。解决此问题的途径之一是通过媒介体。它的作用就如一个“电子枪”, 在电极表面和生物分子的活性体之间起到偶合作用, 从而加速了电子转移过程。如在 Pt 电极表面修饰各种有机硅聚合物膜, 有效地加速了细胞色素 C 的电极反应, 在用亚甲基蓝化学修饰电极可加速血红蛋白在电极上的反应速度。

5. 专一结合

将酶或抗原 (抗体) 修饰于电极表面, 通过酶对底物, 抗原对抗体 (或抗体对抗原) 的专一反应产生的电化学信号而进行测定。由于专一反应, 选择性极高, 是生物物质分析中很有前途的方法。在电极表面修饰了生物活性体后可作为生物电化学传感器, 其中基于电流、

电位响应的生物电化学传感器已在生物化学及医学上获得广泛应用。

6. 电化学传感器

化学修饰电极电化学传感器依修饰物的性质可分为两大类, 生物传感器如酶电极等(如上述)以及聚合物薄膜传感器。聚合物薄膜化学修饰电极作为电位传感器的特点可归结为: 响应时间快、无记忆效应、洗涤平衡时间短、检测下限低。另一方面, 聚合物薄膜牢固地接着在电极表面上, 不易发生活性体的流失, 故重现性好, 电极的寿命长, 而且还有抗干扰, 制备和使用方便等优点, 很适合于生物体液中物质的测定。

第二节 化学修饰电极在环境分析中的应用

一、化学修饰电极应用于环境样品中重金属及砷的测定

1. 甲壳素修饰碳糊电极测定痕量铜^[3]

甲壳素修饰碳糊电极, 通过开路富集, Cu^{2+} 和甲壳素形成络合物富集于电极表面, 然后经介质交换, 电位还原再进行阳极溶出伏安法测定。 Cu^{2+} 浓度在 $(3.0 \times 10^{-9}) \sim (9.0 \times 10^{-7}) \text{ mol/L}$ 范围内, 与峰电流呈线性关系, 相关系数为 0.9989; 检测限为 $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 。电极应用于天然水体中铜的测定。

(1) 仪器与试剂 MF-1A 型多功能伏安仪(江苏电分析仪器厂)。3033 型 $x-y$ 函数记录仪(重庆四厂)。SX-40 型电子扫描显微镜(日本)。GSP-79-03 型磁力搅拌器(江苏泰县)。自制挤压式碳糊修饰电极($\phi_{\text{内}} = 3 \text{ mm}$), 饱和甘汞电极, 铂丝对电极。

0.01 mol/L Cu^{2+} 贮备液。石墨粉(光谱纯)。石蜡油(化学纯)。甲壳素(Sigma 公司, 美国)。BR 缓冲溶液(pH 值 5.0)。其他试剂均为 AR 级, 溶液均用石英二次重蒸馏水配制。

(2) 甲壳素的纯化 甲壳素($\phi 45 \mu\text{m}$) 用 0.10 mol/L HCl 溶液浸泡 1 h, 然后用二次亚沸水漂洗 2~3 次, 再置于干燥器中 48 h 后即可用。

(3) 甲壳素修饰碳糊电极的制备 称取 2.0 g 石墨粉和 0.3 g 甲壳素, 加入 1.2 ml ($d_{4}^{20} = 0.845 \text{ g/ml}$) 石蜡油在研钵中充分搅匀, 用内径为 3 mm 的玻管挤满, 压紧, 引出导线, 在硫酸纸上磨平抛光即可用。

(4) 实验方法 把制备好的电极浸入一定浓度的 Cu^{2+} 标准或被测试液中(用 BR 缓冲液调 pH 值至 5.0), 通入氮气, 搅拌, 控制开路富集 3 min, 然后于通氮的 0.10 mol/L HCl 介质中在 -0.60 V 处电沉积 2 min, 静止 15 s, 记录 -0.60 ~ -0.10 V 间的阳极溶出伏安曲线, 根据峰高进行定量分析。将电极置于 1.00 mol/L KCl 中, 在 0.60 V 通氮搅拌下解脱 2 min, 即可重复进行实验。

(5) 水样分析 将不同地点采集的东湖水样, 直接取 1 ml 于 50 ml 容量瓶中, 加入 BR 缓冲溶液定容。按前述实验方法进行测定。加标回收率在 97.7% ~ 106.1% 之间。

2. 锂皂石修饰碳糊电极测定痕量铜^[4]

锂皂石修饰碳糊电极在 0.001 mol/L KCl 含 Cu^{2+} 试液中, 开路富集后介质交换到 0.05 mol/L KCl 中, 用微分脉冲伏安法测定, 检测限为 7.0 ng/ml。峰电流与 Cu^{2+} 浓度在 0.10 ~ 0.70 $\mu\text{g/ml}$ 范围内有线性关系。相关系数为 0.9979。常见阳离子基本不干扰。可不经预先分离直接测定精金矿中铜的含量, 结果良好。

(1) 仪器 BAS-100 型电化学分析系统, F-78 型脉冲极谱仪, 挤压式锂皂石修饰碳糊电极, Ag/AgCl 参比电极, 铂丝对电极。

(2) 试剂 光谱纯石墨粉(上海天山化工厂), 液体石蜡(天津化学试剂二厂), 锂皂石

(浙江省地矿所), 标准铜溶液为 1.0 mg/ml (由光谱纯 CuO 配制), 其他试剂均为分析纯, 二次重蒸水。

(3) 试验方法 将锂皂石修饰碳糊电极置于被测溶液中开路富集一定时间, 然后介质交换到 0.05 mol/L KCl 空白底液中, 电位从 +0.30 V 扫描至 -0.50 V, 用微分脉冲伏安法记录 i - E 曲线。电极用后, 将碳糊挤 2~3 mm, 在滤纸上擦去, 然后在光滑的纸面上抛光, 即可用于新的测定。

(4) 样品分析 精金矿中铜的测定 称取 0.1 g 含铜 3.76% 的矿样, 经处理后用 1.0 mol/L HCl 稀释至 50 ml。过滤, 取滤液 50 μ l, 用 0.001 mol/L KCl 稀释至 10 ml, 按试验方法, 用标准加入法测得 Cu^{2+} 的浓度为 0.39 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。将此溶液用火焰原子光谱测定为 0.384 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。二者结果一致。

3. α -苯偶酰二肼修饰碳糊电极对合成水样中铜的测定^[5]

用自行制备的 α -苯偶酰二肼修饰碳糊电极, 在 pH = 4.1 的 BR 缓冲溶液中, 于 -1.20 V 电位处富集 Cu^{2+} 后, 在 -0.2 ~ +0.2 V 电位范围内作阳极溶出伏安法测定。在 +0.048 V 处有一灵敏的氧化峰, 峰电流与 Cu^{2+} 浓度在 $(1.0 \times 10^{-7}) \sim (1 \times 10^{-4})$ mol/L 范围内呈线性关系, 相关系数为 0.999。检出限为 5×10^{-8} mol/L。

(1) 仪器及试剂 CHI 660 电分析化学工作站 (美国 CH 公司); AG245 电子天平 (瑞士 Mettler Toledo 公司); PHS-3C 型精密酸度计 (上海雷磁仪器厂); 三电极体系; 自制修饰碳糊电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝为对电极。

α -苯偶酰二肼 (C.P., 上海新中化学厂); 石墨粉 (光谱纯, 上海化学试剂采购供应站); 液体石蜡 (C.P.); 无水乙醇 (A.R., 浙江龙游化工厂); 金属铜 (A.R., 99.9%); 其他试剂均为分析纯并按常规方法配制溶液, 实验用水为石英二次蒸馏水。

(2) α -苯偶酰二肼修饰碳糊电极的制备 称取 0.4 g, α -苯偶酰二肼及 2.0 g 石墨粉。将 α -苯偶酰二肼用 10 ml 的无水乙醇溶解, 加入石墨粉, 搅拌均匀, 后使乙醇挥发至近干, 在玛瑙研钵中研成粉末; 加入 16 滴液体石蜡搅拌均匀后, 填入备用的电极管中。将电极表面处理成光滑的平面, 用二次水淋洗后待用。每次测定完后, 利用铜棒和 PVC 管端头的螺纹, 在每次测定后, 可以将铜棒旋进将端头的一部分碳糊挤出, 更新电极表面。重新将电极表面处理成光滑平面, 用二次水淋洗后待用。

(3) 实验方法 将铜标准溶液以 BR 缓冲溶液 (pH = 4.1) 逐级稀释配制成所需浓度的溶液; 取部分试液于 10 ml 电解池中, 插入三电极, 于 -1.20 V 富集 240 s 后, 在 -0.2 ~ +0.2 V 范围内以 200 mV/s 扫速进行阳极溶出。记录 i - E 曲线, 测量 +0.048 V ($\text{Vs} \cdot \text{SCE}$) 处的峰电流。

(4) 分析应用 取实验室合成水样 [除 Cu^{2+} 外, 均含 1×10^{-4} mol/L $\text{Mo}(\text{VI})$ 、 Cd^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Bi^{3+} 和 Pb^{2+}] 1 ml 置于 25 ml 容量瓶中, 加入抗坏血酸、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 及氨基硫脲混合液 (各为 0.02 mol/L) 1 ml 掩蔽 Ni^{2+} , 用 pH = 4.1 的 BR 缓冲溶液定容, 按实验方法测定 Cu^{2+} 。加标回收率为 86.77% ~ 107.7%。

4. 槲皮素修饰碳糊电极吸附溶出伏安法测定人血清中铜^[6]

用自行制备的槲皮素修饰碳糊电极, 在甲酸钠-盐酸缓冲溶液 (pH = 4.7) 中, 于 +0.20 V ($\text{Vs} \cdot \text{SCE}$, 下同) 处搅拌富集, 铜与碳糊修饰电极表面的槲皮素形成电活性络合物而吸附富集于电极表面, 于 -0.40 V 静止还原后, 阳极线性扫描, 在 -0.03 V 左右获得一灵敏的二次导数溶出峰, 在不同富集时间下, 其二次导数峰电流与铜 (II) 浓度分别在

$(1.5 \times 10^{-9}) \sim (8.0 \times 10^{-8})$ mol/L 和 $(1.5 \times 10^{-8}) \sim (9.0 \times 10^{-7})$ mol/L 两个范围内成线性关系, 相关系数分别为 0.9991 和 0.9994。富集 240 s, 其检测限可达 8.0×10^{-10} mol/L。

(1) 主要仪器和试剂 JP-303 型极谱分析仪 (成都仪器厂), 三电极系统 (以化学修饰电极为工作电极, 铂片电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极); PHS-3C 型酸度计 (上海雷磁仪器厂)。

铜 (II) 标准贮备溶液: 以高纯铜配制成 1.00×10^{-3} mol/L 溶液, 使用时逐级稀释; 甲酸钠缓冲溶液 (pH=4.7): 含甲酸钠 1.0 mol/L, 用盐酸 (0.2 mol/L) 调节至 pH=4.7; 石墨粉 (光谱纯); 槲皮素 (上海试剂二厂, 生化试剂), 其余试剂均为分析纯。实验用水为二次石英蒸馏水。

(2) 电极制备及活化 将 0.01 g 槲皮素 (QU) 溶于无水乙醇中, 加入 1.0 g 石墨粉搅拌均匀, 再放置 8 h 使乙醇全部挥发, 即得到 QU 修饰碳粉, 将该修饰碳粉和液体石蜡按 7:2 (W/W) 的比例研制成糊状物后压入直径为 4 mm 的玻璃管中, 压紧, 沿玻璃管壁插入一根铜丝作导线, 将另一端在纸上抛光、洗净即制得槲皮素修饰碳糊电极 (QUMCPE)。纯碳糊电极的制备除不加 QU 外其余条件相同。需更新电极表面时, 将碳糊挤出 2~3 mm 后在纸上抛光, 洗净即可。

电极的活化: 更新电极表面或电极表面失活后均需活化。将电极插入 0.2 mol/L 盐酸中以 250 mV/s 的扫速依次在 $-1.0 \sim 0$ V、 $0 \sim 1.0$ V 范围内循环扫描数次即可。

(3) 实验方法 取一定量的铜 (II) 标准溶液于 25 ml 容量瓶中, 加入甲酸钠缓冲溶液 2.0 ml, 用水稀释至刻度, 摇匀后倒入烧杯中, 在 JP-303 型极谱分析仪上用处理好的 QUMCPE 为工作电极, 于 +0.20 V 处搅拌富集一定时间, 调电位至 -0.40 V 静止还原 30 s, 以 250 mV/s 的扫速从 -0.40 至 +0.60 V 阳极化扫描。记录 -0.03 V 处的二阶导数峰电流。每次实验后将电极置于 1.0 mol/L 盐酸中搅拌清洗 1 min, 即可重复使用。

(4) 样品分析

① 样品处理: 吸取血清样品 1.0 ml 于烧杯中, 加浓硝酸 1.0 ml, 高氯酸 0.5 ml, 于电炉上低温加热消化至无黄烟冒出。溶液近无色清亮时, 取下冷却后加 H_2O_2 (30%) 1 ml 继续消化至近干, 冷却后加水溶解后定容至 25 ml。

② 样品测定: 吸取一定量的样品溶液按实验方法测定, 同时做空白样测定, 用标准曲线法计算分析结果。并于血清样消化前加入一定量的铜 (II), 按上述方法测得铜的回收率在 96.7%~103.3% 之间。实验结果表明, 孕妇血清铜明显高于适龄未孕妇女。

5. TBP 碳糊修饰电极三元络合物体系测定痕量铅 (II)^[7]

用研制的磷酸三丁酯 (TBP) 碳糊修饰电极, 在含 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡啶酮 (PMBP) 的 HCl-KCl 底液中, 通过电位富集, 将三元络合物 $\text{Pb}(\text{PMBP})_2(\text{TBP})_2$ 中的铅富集在电极上, 用 2.5 次微分阳极溶出伏安法测定铅。铅浓度在 $(1.0 \times 10^{-9}) \sim (2.5 \times 10^{-7})$ mol/L 范围内与峰高呈线性关系, 相关系数为 0.997。该电极用于铜合金标样及废水中铅的测定, 结果满意。

(1) 仪器及试剂 XJP-821 (B) 型新极谱仪 (江苏电分析仪器厂); LZ3-204 型函数记录仪 (上海大华仪表厂), 盐酸和氯化钾为优级纯, 其余所用试剂为分析纯, 水为二次蒸馏水。

(2) TBP 碳糊修饰电极的制备及实验方法 修饰电极选择最佳碳糊组成为: 0.1 ml 磷酸三丁酯 (TBP) + 0.8 ml 石蜡 + 1.0 g 光谱纯碳粉。以 TBP 碳糊电极为工作电极, 饱和甘

汞电极为参比电极,铂电极为对电极。在底液中于 -1.4 V ($\text{Vs}\cdot\text{SCE}$) 恒电位富集 8 min ,静置 30 s ,以 80 mV/s 的扫描速度作阳极溶出,记录溶出曲线。每次测定后,电极在 0.8 V 电位下洗脱 3 min 。

(3) 以 TBP 修饰碳糊电极分别测定了锡磷青铜标样和工厂附近溪水中铅含量,并与分光光度法对照,结果满意。

6. 槲皮素化学修饰碳糊电极吸附溶出伏安法测定痕量铅^[8]

将自制的槲皮素修饰碳糊电极置于 0.10 mol/L 甲酸缓冲溶液($\text{pH}=4.3$)中,于 -0.10 V ($\text{Vs}\cdot\text{SCE}$) 搅拌富集,再在 -0.70 V 静止还原 40 s 后,阳极化扫描,于 -0.42 V 左右获得一灵敏的铅阳极溶出峰。在最佳条件下,富集不同时间,其二阶导数峰电流与 Pb^{2+} 在 $(1.0\times 10^{-8})\sim(8.0\times 10^{-7})\text{ mol/L}$ 和 $(2.0\times 10^{-9})\sim(6.0\times 10^{-8})\text{ mol/L}$ 两个范围内呈线性关系,相关系数分别为 0.9996 和 0.9988 ;富集 300 s 其检测限可达 $8.0\times 10^{-10}\text{ mol/L}$ ($\text{S/N}=3$)。该电极用于自来水和江水中铅的测定,结果良好。该电极可连续测定 30 次,抗干扰能力强。

(1) 主要仪器和试剂 JP-303 型极谱分析仪(成都仪器厂),PHS-3C 型酸度计(上海雷磁仪器厂)。

$1.0\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ Pb^{2+} 贮备液:用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (优级纯) 配制, 0.5 mol/L 甲酸盐缓冲溶液($\text{pH}=4.3$),石墨粉(光谱纯),槲皮素(生化试剂),其余试剂均为分析纯,实验用水为二次石英蒸馏水。

(2) 电极的制备及活化 称取 0.012 g 槲皮素(QU)和 1.0 g 石墨粉,加入 0.22 g 液体石蜡在研钵中充分研匀后压入 $\phi 4\text{ mm}$ 的玻璃管中,压紧,用铜线作导线引出。另一端在纸上抛光、洗净即制得槲皮素修饰碳糊电极(QUMCPE)。纯碳糊电极(CPE)的制作除不加槲皮素(QU)外,其余条件相同。电极活化:将电极插入空白底液中分别于 -1.20 V 和 1.60 V 搅拌电解 4 min ,然后在 $-0.70\sim 0.30\text{ V}$ 之间循环扫描 8 次即可。

(3) 实验方法 取一定量 Pb^{2+} 标准溶液于 25 ml 容量瓶中,加甲酸盐缓冲溶液 5.0 ml ,定容摇匀后倒入电解杯中。在极谱分析仪上用处理好的 QUMCPE 为工作电极,于 -0.10 V 处搅拌富集一定时间后,于 -0.70 V 静止还原 40 s ,以 250 mV/s 的扫描速度从 -0.70 V 至 0.10 V 阳极化扫描。记录 -0.42 V 处的二阶导数峰电流(I_p'')。每次测试后将电极置入 1.0 mol/L 盐酸中于 0.10 V 搅拌清洗 1 min ,即可重复使用。

(4) 样品分析及回收试验 分别取自来水和湘江水水样 50 ml 于烧杯中,加入 0.5 ml 硝酸和 0.5 ml 高氯酸,加热消解,浓缩冷却后加水定容 25 ml 。按实验方法用校准曲线法测定铅含量。

于水样消解前加入一定量的铅,按上述方法测得回收率为 $98.8\%\sim 104.5\%$ 。

7. PVC 膜修饰粉末微电极溶出伏安法测定水中铅(II)^[9]

应用 PVC 膜修饰粉末微电极溶出伏安法测定铅,不需镀汞,不需搅拌,且可在浓度很稀的支持电解质中富集。在浓度为 0.02 mol/L HAc 介质中,进行阳极溶出扫描,有一灵敏 Pb 氧化峰出现,峰电位为 -0.453 V ($\text{Vs}\cdot\text{SCE}$),溶出峰电流与 Pb^{2+} 的质量浓度在 $(5.0\times 10^{-8})\sim(5.0\times 10^{-6})\text{ g/ml}$ 范围内呈线性关系,相关系数为 0.9996 ,检出限为 $2.0\times 10^{-8}\text{ g/ml}$ 。该法应用于自来水和湖水中微量 Pb^{2+} 的直接测定,测定结果与悬汞电极(HMDE)一致,相对标准偏差($n=5$)小于 1.7% ,加入回收率为 $96.2\%\sim 99.5\%$ 。

(1) 仪器与试剂 PAR-174A 极谱分析仪,配备 PARC-303 静态悬汞电极(美国 EG&G/PARC 公司);PAR-RE0089X-Y 记录仪(EG&G);银/氯化银电极(1 mol/L KCl);

饱和甘汞电极 (SCE); 1 mm 铂丝电极, PVC 膜修饰粉末微电极 (自制)。

所用试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

(2) 实验方法 PVC 膜修饰粉末微电极的制备 将含质量浓度为 15 g/L 的 PVC 和体积分数为 1% 的邻苯二甲酸二异辛酯的四氢呋喃混合液涂覆于粉末微电极表面, 形成 PVC 选择性渗透膜, 制成 PVC 膜修饰粉末微电极。

实验方法。采用三电极系统, 以 PVC 膜修饰粉末微电极为工作电极 (预先在支持电解质中浸泡 30min 活化), 铂丝电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极。在 PAR-174A 极谱分析仪上按常规方法进行电化学测量。试液通氮除氧后, 不用搅拌, 在 -0.75 V 静态富集一定时间后, 扫描至 0.0 V, 记录阳极溶出峰。每次测定后, 用蒸馏水在 $+0.30$ V 电解清洗 1 min, 即可进行下一次测定。采用悬汞电极 (HMDE) 测量法仍为三电极系统, 参比电极为银/氯化银 (1 mol/L KCl) 电极, 操作同实验方法。每次测定后, 更换汞滴即可进行下一次测定。

(3) 样品测定 取 5.00 ml 水样 (自来水或湖水), 加入 1.00 ml 浓度为 0.20 mol/L 的 HAc, 用水稀释至 10 ml, 通 N_2 除氧 20 min, 采用标准加入法, 分别用 PVC 膜修饰粉末微电极和悬汞电极作工作电极进行测定。结果表明, 两种方法无显著差异。

(4) 回收率测定 取 5.00 ml 自来水水样, 采用标准加入回收法测得回收率为 $97.8\% \sim 99.5\%$, 取 5.00 ml 湖水水样, 采用标准加入法测得回收率为 $96.2\% \sim 98.8\%$ 。

8. 酸性铬蓝 K 固体石蜡碳糊修饰电极溶出伏安法测定痕量铅^[10]

酸性铬蓝 K (ACBK) 固体石蜡碳糊修饰电极, 在 $pH = 8.5$ 的 0.2 mol/L 氨性缓冲溶液中, Pb^{2+} 以 Pb -ACBK 络合物的形式吸附在电极上, 在 -1.0 V 电位下电解, 以阳极溶出伏安法测定 Pb^{2+} , 在 0.11 V (V_s -SCE) 处有灵敏的氧化峰, 其一次微分峰电流与 Pb^{2+} 浓度在 $(1.0 \times 10^{-11}) \sim (1.0 \times 10^{-5})$ mol/L 范围内的对数呈线性关系, 相关系数为 0.9949 ; 检测限为 5.0×10^{-12} mol/L。

(1) 仪器及试剂 CHI 660 电化学工作站 (美国 CH 公司); PHS-3C 精密 pH 计 (上海雷磁仪器厂); AG-245 型电子天平 (瑞士 Mettler 公司); WS-70-1 型红外线快速干燥器 (上海吴淞五金厂); 三电极体系: 工作电极为自制的 ACBK 修饰碳糊电极, 对电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极。

酸性铬蓝 K (ACBK, 上海试剂三厂), 石墨粉 (光谱纯, 上海化学试剂采购供应站), 固体石蜡, 硝酸铅 (北京红星化工厂), 其他所用试剂均为分析纯按常规方法配制溶液, 实验用水为石英二次蒸馏水。

(2) 修饰碳糊电极的制备 称取适量的 ACBK 加入少量水溶解后, 按 ACBK:C = 3:5 的比例加入碳粉, 搅拌均匀后, 低温 ($80 \sim 90$ °C) 烘干。然后称取 0.6 g 固体石蜡, 待在红外线快速干燥器中融化后, 加入 1.0 g 修饰了 ACBK 的碳粉, 搅拌均匀后填入 3 mm 的玻璃管中与其中的铜棒充分压紧, 将电极磨平, 冲洗后待用。

(3) 实验方法 以 0.2 mol/L $pH = 8.5$ 的氨性缓冲溶液为底液配制一系列 Pb^{2+} 标准溶液。在 -1.0 V 富集 60 s 后, 在 $-0.7 \sim 0.7$ V 的电位范围以 100 mV/s 的扫速作溶出伏安扫描。每次测定前更新电极表面。

(4) 样品测定 取 3 种不同产地的皮蛋, 按有关文献介绍的处理方法处理后, 依上述实验方法测定。相对标准偏差在 $2.78\% \sim 7.79\%$ 之间, 加标回收率在 $93.07\% \sim 106.96\%$ 之间。

9. Nafion-Hg-CME 阳极溶出伏安法测定痕量汞^[11]

在 0.1 mol/L KCl 的支持电解质溶液中, 以 Nafion-Hg-CME 为阳极溶出伏安法的工作电极, 可测定痕量的汞。测定的线性范围为: 0.4 ~ 1.2 $\mu\text{g/ml}$ (富集时间 3 min), 0.8 ~ 3.2 $\mu\text{g/ml}$ (富集时间 2 min)。在相同试验条件下, 检出限为 0.15 $\mu\text{g/ml}$ 。若进行 2.5 次微分后, 可达 0.2 ng/ml, 在含汞 2.4 $\mu\text{g/ml}$ 溶液中。7 次测定的变异系数为 2.24%。

(1) 仪器与试剂 JPS-601 多功能极谱仪 (上海雷磁仪器厂); L232-304 型 X-Y 函数记录仪 (上海自动化仪表二厂)。

Nafion-Hg-CME; Pt 片电极; Ag/AgCl 电极。

0.05% Nafion/甲醇溶液 (用美国 Du pont 公司 Nafion 117 配制); $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 悬浊液。

Hg^{2+} 标准溶液: 1000 $\mu\text{g/ml}$ 。

(2) Nafion-Hg-CME 的制备 Nafion-CME 的制备: 将玻碳圆盘电极用擦镜纸擦净, 并以 Al_2O_3 悬浊液在绒布上将电极抛光成镜面, 依次用水、 HNO_3 (1+1)、丙酮、二次重蒸馏水清洗后, 甩去电极表面水滴, 在红外灯下烘干后, 注射 Nafion/甲醇溶液 5 μl 于玻碳表面, 然后红外灯下烘干, 冷却后即制得膜层均匀的 Nafion-CME。

Nafion-Hg-CME 的制备: 将上述制备的 Nafion-CME 置于 2.0 $\mu\text{g/ml}$ 汞离子溶液中, 浸渍 30min 后, 取出用水洗净, 滤纸吸干后即制成 Nafion-Hg-CME。

(3) 试验方法 在电解池中移入 KCl 溶液 (0.1 mol/L) 25.0 ml, 加入汞标准溶液 (1000 $\mu\text{g/ml}$) 60 μl , 通氮气 8 min 后, 控制电位于 -0.3 V ($\text{Vs}\cdot\text{Ag}/\text{AgCl}$, 以下均同), 以 2840 r/min 的电极转速富集 2 min, 静止 30 s, 阳极扫描溶出, 由 X-Y 函数记录仪记录溶出伏安曲线, 根据峰高进行定量分析。

扫描电位: -0.3 V $\rightarrow$ +0.5 V; 清洗电位: +0.4 V。

电流量程 2.5 μA ; 输出增益 2.5; 斜率补偿 5。

(4) 样品的测定 在自来水中加入汞标准溶液 (1000 $\mu\text{g/ml}$) 20 ~ 40 μl , 得合成水样。以 Nafion-Hg-CME 阳极溶出伏安法测定。加标回收率在 95% ~ 106.7% 之间。

10. 电位型砷传感器的分析应用^[12]

以 CTMAB (十六烷基三甲基溴化铵) 修饰碳糊电极将砷钼杂多酸固定于碳糊电极表面, 使其表面形成了杂多酸薄膜。该电极对 $(4.00 \times 10^{-6}) \sim (1.00 \times 10^{-3})$ mol/L 范围的砷钼杂多酸有能斯特响应, 斜率为 47.5 mV/PAs (V); 检出限为 1.2×10^{-6} mol/L 砷, 该电极可用于废水中痕量砷的测定。

电极的响应机理是由于电极在制作时修饰了阳离子表面活性剂 CTMAB。当该电极进行活化时, 溶液中的砷钼杂多酸阴离子与在碳糊电极表面的 CTMAB 阳离子以静电吸引或发生吸附等作用被固定在碳糊电极表面, 形成砷钼杂多酸敏感膜。

新制作的电极连续使用 20 次, 测定电位值较稳定, 斜率和线性范围基本保持不变。

(1) 仪器与试剂 PXJ-1C 型离子活度计 (江苏电分析仪器厂) 用于测量电池电动势; 饱和甘汞电极作参比电极, 自制碳糊电极作指示电极。

固体石蜡碳糊电极的制备: 截取长 4 ~ 5 cm 内径为 6 mm 的玻璃管, 将直径 6 mm 的石墨棒插入玻璃管直至距另一端 3 mm 处 (作为电极腔体), 用胶将接口固定, 并将玻璃管口磨平。将碳粉与固体石蜡及 CTMAB 混合 (碳粉: 石蜡 = 3:1, CTMAB 在碳糊中的含量为 0.1%), 加热, 趁热将熔融体填入电极腔体中, 压实, 并将其端面在光滑的记录纸上抛光成镜面, 然后在 7.5×10^{-3} mol/L 砷钼杂多酸溶液中浸泡 4 ~ 6 h, 可形成稳定、响应快速的砷

钼杂多酸薄膜。即制成固体石蜡砷钼杂多酸电极。

砷标准贮备液为 5.00×10^{-3} mol/L 的砷酸钠（西安化学试剂厂）；0.1 mol/L 的钼酸钠（西安化学试剂厂）溶液；光谱纯石墨粉（粒度为 95 μm ）；固体石蜡（工业级，熔点为 75 $^{\circ}\text{C}$ ）。水为二次去离子蒸馏水。

（2）实验方法 取 5 ml 不同浓度的 As（V）标准溶液于 50 ml 容量瓶中，加入 5 ml 2.0 mol/L 的盐酸，5 ml 0.1 mol/L 的钼酸钠溶液及 10 ml 丙酮，用水稀释至刻度，摇匀，静置 30 min，以自制的修饰碳糊电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，在溶液搅拌状态下测定电池的电动势值。

（3）样品分析 取污水适量，按前述的最佳实验条件测定（定量方法为校准曲线法）。同时与光度分析法进行对照，两种方法的测定结果相一致。

11. Nafion 修饰电极同位镀金膜阳极溶出伏安法测定痕量砷^[13]

以 Nafion 修饰电极同位镀金膜，在 0.9 mol/L HCl 底液中阳极溶出伏安法测定砷。测定砷浓度在 3.0~60 ng/ml 范围内与峰电流呈线性关系，相关系数 $r=0.996$ ，测定下限为 3.0 ng/ml（富集时间为 2 min）。铜、镉、钼含量分别为砷含量的 6 倍、3 倍和 6.5 倍范围内时，不干扰砷的测定。该法用于标钢及黄河底泥中砷含量的测定，结果与标钢中砷含量的标准值和黄河底泥中砷含量的参考值均相吻合，相对标准偏差小于 3.6%。

（1）主要仪器和试剂 79-1 型伏安分析仪（济南无线电四厂），Nafion 修饰玻碳工作电极；银-氯化银参比电极；铂对电极；3033-A3 型高速响应 X-Y 记录仪（四川仪表四厂）；CQ-50 型超声波清洗器（上海超声波仪器厂）；P-1 型抛光机（上海日用电机厂）。

砷（Ⅲ）标准溶液：准确称取一定量已于 105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘过 2 h 的 As_2O_3 ，加入尽可能少量的 1 mol/L NaOH 溶解后，再以 HCl 调节为弱酸性，定容，配成含砷 1.0 mg/ml 贮备液，用时稀释为 10 ng/ml As 的标准液；金（Ⅲ）溶液：称取一定量高纯金（99.99%）溶于尽可能少量的王水中，在水浴上蒸干，加入少量浓 HCl 重复蒸干 2 次，用 0.1 mol/L HCl 稀释定容，配成含金浓度为 1.0 mg/ml 的溶液，用时稀释为 5.0×10^{-4} mol/L Au；Nafion（117 型）修饰溶液：溶液为 0.05% 的乙醇水介质，乙醇：水为 9：1；实验所用试剂均为优级纯或分析纯；水为蒸馏水经离子交换柱交换后，再重蒸馏 1 次。

Nafion 修饰电极的制备：取圆面积为 6.2 mm^2 的玻碳电极，在抛光机上抛光为镜面，用超声波清洗器（内盛重蒸馏水）清洗 20 min 左右，取出再用重蒸馏水冲洗 1 次，于红外干燥箱中烘干。慢慢滴加 15 μl 0.05% Nafion 修饰液于电极表面，水平放置，在微弱的红外灯下缓慢烘干（或自然晾干），冷却后即可使用。

（2）测定方法 取一定量含砷的试液于 25 ml 容量瓶中，加入 4.5 ml 5.0×10^{-4} mol/L Au 溶液和 5.00 ml 4.5 mol/L HCl 溶液，稀释至刻度。取该溶液 5.00 ml 置于电解池中，在搅拌下于 -0.25 V（Vs·Ag/Ag Cl 电极）富集 2 min，静置 30 s 后，以 250 mV/s 的扫速扫至 +0.85 V。记录二阶导数伏安图，砷峰电位为 +0.25 V。扫描结束后，于 +0.85 V 左右搅拌洗脱 1 min，再进行下次测定。测定试液中砷含量时采用标准加入法计算结果。

（3）试样分析 标钢中砷含量的测定：准确称取钢样 0.15 g 左右，于 50 ml 烧杯中，加入约 5 ml HNO_3 （1+1）和 2~3 ml HClO_4 ，加热溶解完全，蒸至近干，冷却后移入 50 ml 容量瓶中定容。取 5.00 ml 放入 50 ml 烧杯中，加入 2.5 g 氢型强酸型阳离子交换树脂，搅拌 10~20 min，除去大量铁，转入 25 ml 容量瓶中，再用蒸馏水洗涤几次一并转入容量瓶中定容，取 5.00 ml 按实验方法测定。

黄河底泥样中砷的测定：准确称取样品 0.2 g 左右，于 50 ml 烧杯中，加入 2 ml 浓 HNO_3 ，煮沸片刻。放冷，加入浓 H_2SO_4 3 ml，加热至产生大量 SO_3 烟雾，此时溶液呈微黄色或乳白色（注意勿使火力过猛），冷却后加水 5 ml，蒸至产生白烟。冷却后转入 50 ml 容量瓶中定容，用快速滤纸过滤，分取滤液 5.00 ml，按实验方法进行测定。

12. 辛可宁修饰碳糊电极应用于铋的阳极溶出伏安法测定^[14]

辛可宁修饰碳糊电极在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中，在 -1.00 V ($V_s \cdot \text{SCE}$ ，下同) 电位下富集 Bi^{3+} 后，在 -0.20 ~ +0.15 V 电位范围内阳极溶出，于 -0.022 V 处有一灵敏的氧化峰，峰电流与 Bi^{3+} 浓度在 $(1.0 \times 10^{-8}) \sim (1.0 \times 10^{-4})$ mol/L 范围内呈线性关系，相关系数为 0.9998；检出限为 5.0×10^{-9} mol/L。其他金属离子不干扰测定。

(1) 仪器及试剂 CHI 660 电化学工作站（美国 CH 公司）；AG245 电子天平（瑞士 Mettler toledo 公司）；PHS-3C 型精密酸度计（上海雷磁仪器厂）；三电极体系：自制修饰碳糊电极为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂丝电极为对电极。

辛可宁（Boehringer 进口分装，上海化学试剂采购供应站）；石墨粉（光谱纯，上海化学试剂采购供应站）；液体石蜡（化学试剂）；乙醚（分析纯，石首市化学试剂厂）；盐酸，铋（分析纯，上海试剂二厂）；其他试剂均为分析纯并按常规方法配制溶液，实验用水为石英二次蒸馏水。

(2) 辛可宁修饰碳糊电极的制备 按质量比 3:5 的比例称取适量的辛可宁和石墨粉，辛可宁中加入少许乙醚溶解，再加入石墨粉，于通风橱内将乙醚挥发至干。加入适量的石蜡油搅拌均匀，填入电极中，将碳糊与擦亮的铜棒紧紧压好，将碳糊表面处理成光滑的平面，用二次水淋洗后待用。

(3) 实验方法 将铋标准贮备溶液以 1 mol/L H_2SO_4 溶液逐级稀释配制成标准工作溶液，取部分试液于 10 ml 电解池中，插入电极，于 -1.00 V 电位处富集 120 s 后，在 -0.20 ~ +0.15 V 范围内，以 100 mV/s 扫速作阳极溶出扫描，记录溶出曲线，测量 -0.022 V 处峰电流，进行定量分析。

(4) 样品测定 取 3 种不同实验室合成水样 [除铋外，均含 1.0×10^{-4} mol/L Mo(VI) 、 Cd^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 及 Pb^{2+}]，各移取 1 ml 于 25 ml 容量瓶中，加入 1 mol/L H_2SO_4 溶液定容，按上述实验方法进行测定 Bi^{3+} 。相对标准偏差在 3.2% ~ 4.2% 之间，加标回收率在 100.07% ~ 102.39% 范围内。

13. 化学修饰探针原子吸收光谱法测定无机锡 (IV)^[15]

用化学修饰探针系统和原子吸收光谱法联用，测定矿泉水和自来水中的无机锡 (IV)。水样经盐酸酸化后直接测定，测定样品的最低检测限为 0.4 ng/ml；线性范围是 0.4 ~ 20 ng/ml。4 ng/ml 的锡 (IV) 试样，11 次测定结果的相对标准偏差为 5.7%。

(1) 仪器及试剂 日立 180-80 型塞曼原子吸收光谱仪；日立热解石墨杯原子化器；自制化学修饰探针系统；电磁搅拌器。

锡 (IV) 标准溶液：称纯锡 1.000 g 用 10 ml 浓盐酸溶解后，以 2 mol/L 盐酸溶液稀释后配成。工作溶液则由上述贮备液用 2 mol/L 盐酸溶液稀释而成。浓盐酸、三辛基氧化膦、甲醇均为分析纯。所用玻璃仪器和聚乙烯水样瓶先在 10% (V/V) 硝酸溶液中浸泡 12 h，再依次用自来水、蒸馏水、二次蒸馏水洗净。

(2) 仪器参数 波长：284.4 nm；光谱带宽 0.2 nm；灯电流 10 mA；保护气体 (Ar) 流量：100 ml/min；原子化阶段停气。石墨炉升温程序：干燥温度 80 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ ，20 s；灰化

温度 1000 ℃, 15 s; 原子化温度 2700 ℃, 7 s; 除残温度 2800 ℃, 3 s。

(3) 实验方法 TOPO 化学修饰探针的制作。

用 0.5 mm 直径的钨丝盘绕成直径 4 mm 左右的钨丝圈, 另一端与其相垂直并固定在进样臂上, 制成探针系统。探针在 0.1 mol/L TOPO 甲醇溶液中浸 5 s, 手动进样臂, 将探针悬挂放入石墨杯内干燥 (80~120 ℃, 通氩气, 20 s)。干燥后 TOPO 以吸附形式固定在探针上制成 TOPO 化学修饰探针, 简称 TOPO 探针。

测定过程。用浓盐酸酸化试液, 使其成 2 mol/L 的盐酸溶液, 移取 50.0 ml 于 50 ml 聚乙烯瓶中, 放入电磁搅拌子, 置于电磁搅拌器上, 搅拌速度约 300 r/m。手动进样臂把 TOPO 探针浸入试液富集。富集时间为 5 min。移离试液后, 在 2 mol/L 盐酸溶液中浸洗 5 s, 然后把探针移入石墨杯进行原子化, 并记录吸收信号。从石墨杯中退出探针重新修饰并进行下一次测定。

(4) 实际样品的测定 按上述实验方法和条件用标准加入法对华师大实验内的自来水和几种矿泉水进行了测定。自来水的相对标准偏差为 5.5%, 矿泉水相对标准偏差在 2.4%~9.7% 之间。自来水的加标回收率在 96%~106% 之间, 矿泉水加标回收率在 82%~113% 之间。

14. Nafion 修饰金膜玻碳电极溶出伏安法测定痕量 Se(IV)^[16]

用自制的 Nafion 修饰金膜玻碳电极, 在 0.1 mol/L 硫酸和 0.01 mol/L 硝酸钠的介质中, Se(IV) 浓度在 $(5.0 \times 10^{-10}) \sim (2.5 \times 10^{-8})$ mol/L 范围与二阶导数峰电流呈线性关系, 相关系数为 0.9974; 测定下限为 2.5×10^{-10} mol/L (电积 2 min)。对硒含量为 1.3×10^{-8} mol/L 溶液, 相对标准偏差为 3.7% ($n=12$)。

(1) 仪器与试剂

79-1 型伏安分析仪 (济南无线电四厂)。

BAS-100A 型电化学分析仪 (美国 BAS 公司)。玻碳电极 (江苏电分析仪器厂), Ag/AgCl 参比电极, 铂辅助电极。

Se(IV) 标准溶液: 高纯硒溶于浓硝酸, 加水稀释配成 1.00 mg/ml 的贮备液, 用时加水稀释至所需浓度。

Nafion (美国杜邦公司产, 北京大学分析教研室提供) 配成 0.05% 乙醇溶液。

所用试剂均为分析纯; 水为去离子水经重蒸馏。

(2) Nafion-AuGCE 制备 将表面成镜面状并清洗干净的玻碳电极 (GCE) 插入含 1.0×10^{-5} mol/L Au^{3+} 的溶液中, 三电极体系, 在 -0.20 V (Vs·Ag/AgCl 电极) 搅拌电积 10 min, 取出用水洗净, 红外灯下烘干, 用微量注射器将 0.05% 的 Nafion 乙醇溶液 10 μl 慢慢滴加在镀金层上, 自然晾干, 修饰膜应均匀平整。然后将此电极插入选定的介质中, 在 $-0.2 \sim +1.2$ V 间循环扫描 4 次, 活化电极后取出用水冲洗备用。

(3) 试验方法 移取含有一定量 Se(IV) 的 0.1 mol/L 硫酸和 0.01 mol/L 硝酸钠溶液 10.0 ml 于电解池中, 插入三电极, 在 -0.3 V 电位下搅拌富集 60 s (测定样品时为 120 s), 静止 30 s, 以 100 mV/s 扫描速度正向扫至 $+1.2$ V, 记录 $+0.9$ V 的二阶导数溶出峰电流。下次测定前需在 $-0.3 \sim +1.2$ V 区间循环扫描数次至空白值。

(4) 样品测定

① 样品处理。准确称取洗净并烘干的样品 (人发或猪肾) 0.5000 g 于石英蒸发皿中, 加入浓硝酸 5.0 ml 浸泡约 1 h 后, 盖上表面皿, 于低温下加热至无黄烟。冷却后沿内壁加

入高氯酸 1.0 ml, 继续加热到溶液无色透明。移去表面皿, 将试液缓慢蒸至近干, 冷却后溶解残渣, 移入 25 ml 容量瓶中定容备用。

② 样品测定。准确量取一定量的样品溶液于 10.0 ml 电解池中, 加入硫酸和硝酸钠溶液, 用水稀释至 10.0 ml, 使硫酸和硝酸钠浓度分别为 0.1 mol/L 和 0.01 mol/L, 按试验方法用标准加入法测定样品中的硒含量。相对标准偏差在 3.25% ~ 5.49% 之间; 加标回收率在 95.7% ~ 104% 之间。

二、化学修饰电极应用于环境样品中的阴离子的分析

1. 甲壳素修饰碳糊电极测定亚硝酸根^[17]

甲壳素修饰碳糊电极, 在 B-R 缓冲溶液 (pH=3.90) 为支持电解质中, 用 1.2×10^{-4} mol/L 十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB) 作吸附剂, 对亚硝酸根离子进行阳极溶出伏安法测定, NO_2^- 浓度在 $(2.0 \times 10^{-9}) \sim (2.0 \times 10^{-7})$ mol/L 范围内, 与峰电流呈线性关系。检测限为 1.0×10^{-9} mol/L。该修饰电极可直接富集和测定水样中亚硝酸根的含量, 大多数离子对测定无干扰。回收率为 96.0% ~ 110.0%。

(1) 仪器与试剂 MF-1A 型多功能伏安仪 (江苏电分析仪器厂); 3033X-Y 型记录仪 (四川仪表四厂); GSP-77-02 型磁力搅拌器 (江苏泰县姜埝电子仪器厂)。

甲壳素 (Sigma Chemical Co); 石墨粉 (S·P); 液体石蜡油 (C·R); 0.1 mol/L NO_2^- 贮备液; B-R 缓冲溶液 (pH=3.90)。其他试剂均为 AR 级, 实验用水均为石英器二次蒸馏水。

(2) 甲壳素修饰电极的制备

① 甲壳素纯化。将甲壳素 (400 目) 用浓度为 0.1 mol/L HCl 浸泡约 1 h, 然后用二次蒸馏水漂洗 2~3 次, 再放置在干燥器中干燥 48 h 即可用。

② 电极制备。将 2.0 g 石墨粉, 0.3 g 甲壳素在玛瑙研钵中研匀, 加入液体石蜡 (石墨粉、甲壳素、石蜡的质量比为 20:3:10) 调成糊状, 灌入直径为 5 mm 硬质玻管压紧, 一端用铜棒引出作为导线, 另一端将碳糊挤出 2~3 mm, 在硫酸纸上抛光。

(3) 实验方法 取适量稀释后的 NO_2^- 溶液或样品于 50 ml 容量瓶中, 加入 0.60 ml 浓度为 0.01 mol/L CTMAB 溶液, 用 pH=3.90 的 B-R 缓冲溶液定容。将此溶液定量地全部转入电解池中, 在 +0.9 ~ +1.40 V 范围内进行阳极扫描, 记录导数曲线, 其峰电位约在 +1.20 V (V_s , SCE) 处。每次测定后, 将电极置于 +1.40 V, 在不断搅拌的空白底液中解脱 1 min, 电极即可更新。

(4) 水样测定 直接取 1.00 ml 水样 (自来水、湖水), 按上述方法配成待测液, 进行阳极溶出伏安法测定。水样加标回收率在 96.7% ~ 108% 之间。

2. 磷钼杂多阴离子薄膜修饰电极测定造纸黑液中的磷^[18]

造纸黑液先以 HClO_4 煮沸 5 min, 消除硅和有机物的干扰, 用磷钼杂多阴离子薄膜修饰电极, 在 5.0×10^{-3} mol/L 钼酸铵-0.5 mol/L H_2SO_4 -0.46 mol/L HClO_4 -20% 丙酮 (V/V) 介质中, 用线性扫描导数伏安法测定黑液中的磷, 磷浓度在 0.04 ~ 10 mg/L 范围内与峰电流呈线性关系, 相关系数为 0.9995; 检测限为 0.04 mg/L; 相对标准偏差 ($n=5$) 为 4.5%; 加标回收率为 95.8% ~ 100.7%。

(1) 仪器与试剂 ASD-1 型电化学分析仪 (安徽师大化学系, 山东电讯七厂); 3036 型 X-Y 函数记录仪; 磁力搅拌器; 三电极系统; 以玻碳电极 (江苏金坛分析仪器厂) 为基体的 PMo_{12} 修饰电极为工作电极, 银-氯化银为参比电极, 铂丝为辅助电极。

酸性钼酸铵溶液：称取 3.09 g 四水钼酸铵，用 2.5 mol/L H_2SO_4 溶解，稀释至 100 ml；磷标准溶液：含磷 1.000 mg/ml；电极修饰液：含磷 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 5.0×10^{-3} mol/L 钼酸铵-0.5 mol/L H_2SO_4 -20% 丙酮（V/V）溶液，配制后放置 5~6 min 使用。

所用试剂均为分析纯，水为蒸馏-去离子水。

(2) PM_{012} 电极的制备 将玻碳电极用 Al_2O_3 悬糊在丝绒上抛光，冲洗干净。将抛光后的玻碳电极及参比电极、辅助电极一同浸入电极修饰液中，以 50 mV/s，在 600~50 mV 之间阴极化扫描 5~6 次，或直接浸入修饰液中浸渍 2~3 min，取出，用水冲洗干净，即制成 PM_{012} 修饰电极。

(3) 实验方法 分取一定量磷标液（含磷 0.4~100 μg ）于 10 ml 容量瓶中，加入 0.8 ml (1+1) HClO_4 ，2.0 ml 酸性钼酸铵溶液，2.0 ml 酸性钼酸溶液，2.0 ml 丙酮，用水稀释至刻度，摇匀后放置 5~6 min，转入电解池，以 50 mV/s，在 600~50 mV 之间，阴极化扫描，记录导数伏安曲线，测量 -0.304 V 处峰电流进行定量。

(4) 黑液中磷的测定 吸取 5.00 ml 水样于 50 ml 烧杯中，加入 2.0 ml HClO_4 ，于电热板上低温加热，煮沸 5 min，冷却，定容于 25 ml 容量瓶中。过滤，滤液待测。

吸取滤液 5.00 ml 于 10 ml 容量瓶中，加入 2.0 ml 酸性钼酸铵溶液，2.0 ml 丙酮，用水稀释到刻度，摇匀，放置 5~6 min，在 600~50 mV 间，以 50 mV/s 进行阴极化扫描，记录导数伏安曲线，测量峰电流，用校准曲线法定量。

分取磷标液 0 μg ，20 μg ，40 μg ，60 μg ，80 μg ，100 μg 于 10 ml 容量瓶中，按实验方法配制试液，扫描、记录导数伏安曲线，测量电流，绘制校准曲线。

3. $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ 杂多阴离子薄膜修饰电极测定天然水中的 BrO_3^- [19]

$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ 修饰电极对 BrO_3^- 具有催化作用，催化电流 ΔI_p 与 $[\text{BrO}_3^-]$ 在 $(7.0 \times 10^{-6}) \sim (1.0 \times 10^{-4})$ mol/L 范围内，呈线性关系。用此电极测定了天然水中 BrO_3^- 的含量，结果令人满意。

(1) 主要仪器和试剂 M273 电化学系统（美国，PAR 公司）；XJP-821 型新极谱仪（江苏电分析仪器厂）；EGG-PARC-Model 616 旋转圆盘电极。

$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ 按有关文献合成，所用试剂均为分析纯，实验用水为二次蒸馏水。

(2) 电极预处理及修饰 用 06 μ 金相砂纸拭擦玻碳（GC）电极表面至光亮，然后依次在硝酸（1+1）、无水乙醇或丙酮中浸泡 10 min，用蒸馏水洗净，将电极放入 2 mmol/L H_2SO_4 ，在 -0.1~+1.0 V 电位范围内扫描 10 次，晾干备用。

电极的修饰采用三电极系统，饱和甘汞电极为参比电极，大面积铂电极为对电极、玻碳电极为工作电极。在 pH=1（用硝酸调节）0.1 mol/L KNO_3 ， 10^{-3} mol/L $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ 溶液中，于 -0.8~0 V 之间扫描 20 次得 $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ 修饰电极（修饰膜呈淡蓝色）。

(3) 分析应用 取一定量自来水样，以 pH=1 的 0.1 mol/L 的 KNO_3 为支持电解质，在 -0.8~0 V 之间进行电位扫描，扫速为 100 mV/s，记录所得催化电流曲线，测量其峰高，并以标准加入法进行定量分析。加标回收率为 95.0%~98.0%。

三、化学修饰电极应用于有机污染物的分析

1. Nafion 修饰电极计时电位溶出法测定水中硝基苯 [20]

Nafion 修饰电极在 HAc-NaAc 缓冲溶液的支持电解质中，计时电位溶出法测定水中硝基苯。方法的线性范围为 2.0~31 $\mu\text{mol}/\text{L}$ ，相关系数为 0.984；最低检出浓度为 0.98 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。

8 次平行测定的相对标准偏差为 3.4%；加标回收率为 94.8%~95.8%。

(1) 仪器及试剂 MP-1 型溶出分析仪和 JCZ-A 型旋转圆盘电极 (山东电讯七厂生产)；三电极系统，Nafion 修饰旋转圆盘玻碳电极为工作电极，Pt 片为辅助电极，饱和甘汞电极为参比电极。

Nafion 溶液 (W/W) 由 5% (W/W) Nafion 117 (Du Pont) 用甲醇稀释成 0.01% 溶液；所用试剂均为分析纯，水为二次重蒸馏水。

(2) Nafion 修饰电极的制备 玻碳电极先以氧化铝粉糊抛光成镜面，然后，依次在硝酸 (1:1) 和丙酮中超声波清洗，以蒸馏水淋洗洗净的电极，并在红外灯下烘干。移取 4 μ l 0.01% Nafion 甲醇溶液均匀地涂布于玻碳圆盘表面，并于红外灯下烘干。

(3) 实验步骤 将 Nafion 修饰电极浸入 20 ml 0.2 mol/L HAc-NaAc (含硝基苯) 溶液中，控制电位在 +0.1 V，富集数分钟后，静置 30 s。开始计时电位溶出，并记录 $dt/dE-E$ 曲线。

(4) 水样测定 用上述方法对某工厂 3 种废水进行了分析，结果满意。

2. 离子注入修饰电极检测硝基苯^[21]

离子注入是一种新技术，可按人们的意愿和需要，将不同的离子注入不同的基体电极表面，制成具有催化活性强、稳定性高、重现性好的修饰电极。用注入钴和镍的玻碳电极在 0.1 mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液中，测定硝基苯的线性范围分别为：对注入钴为 $(6.0 \times 10^{-5}) \sim (8.0 \times 10^{-4})$ mol/L，对注入镍为 $(2.0 \times 10^{-5}) \sim (4.0 \times 10^{-4})$ mol/L，用于分析纯苯胺中微量硝基苯的测定，回收率在 91.0%~108% 之间。

(1) 基体及预处理 选用玻碳为基体。基体经砂纸打磨，布轮抛光，用丙酮清洗，再用乙醇及蒸馏水冲洗干净，备用。

(2) 离子注入 离子注入采用金属蒸气弧 (MEVVA) 源离子注入机。离子注入能量为 40~60 keV，剂量范围为 $5 \times 10^{20} \sim 5 \times 10^{21}/\text{m}^2$ 。

(3) 仪器和试剂 JP3-1 型示波极谱仪 (山东电讯七厂)，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂电极。HI660 M 电化学工作站 (Electrochemical workstation CH Instruments Inc., USA)。PHS-2 型酸度计 (上海第二分析仪器厂)。

1.0×10^{-2} mol/L 硝基苯标准溶液，用时适当稀释。苯胺为分析纯。HAc-NaAc 缓冲溶液 (pH4.6)。所用的水为二次去离子水再经蒸馏。

(4) 样品的测定 取苯胺 1.0 ml 溶于少量的无水乙醇中，加入 2 mol/L HAc-NaAc 溶液 0.50 ml，用水稀释 10 ml，插入电极，从 0 V 起进行阴极化扫描，记录极谱图，测量峰高，进行定量分析。

3. 水体中痕量硝基苯的阴极溶出伏安法测定^[22]

硝基苯在 pH=3 的 0.1 mol/L KNO_3 溶液中，通氮除氧 15 min，用 Nafion 化学修饰电极为工作电极，铂电极为辅助电极，饱和甘汞电极为参比电极，在 +0.3 V 处 (V_s ·SCE 下同)，搅拌富集 3 min，静止 30 s，以 100 mV/s 的速度扫描至 -1.0 V，记录 1.5 次微分的阴极溶出曲线，在 -0.65 V 有一敏锐的还原峰，硝基苯浓度在 0.01~0.2 $\mu\text{mol/L}$ 范围内，溶出峰高与浓度呈线性关系；检测限达 0.002 $\mu\text{mol/L}$ ，对浓度为 0.1 $\mu\text{mol/L}$ 硝基苯标准溶液平行测定 8 次，其相对标准偏差为 4.1%；方法加标回收率为 105.6%~113.1%。

(1) 仪器与试剂 XJP-821B 型新极谱仪 (江苏电分析仪器厂)；LM-15 型函数记录仪 (大华仪表厂)。

电极 Nafion 修饰玻碳电极为工作电极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极。硝基苯标准溶液: 准确称适量硝基苯, 配成浓度为 0.4 mmol/L 的硝基苯乙醇溶液。Nafion 修饰液: 用美国 Dupont 公司 5% (W/W) 的 Nafion 117 配制成 0.1% 甲醇溶液。所用试剂均为分析纯; 水为二次蒸馏水。

(2) Nafion 修饰电极的制作 用金相砂纸磨玻碳电极, 在抛光机上加 Al_2O_3 悬糊抛成镜面; 接着分别用 1:1 HNO_3 , 无水乙醇, 二次蒸馏水超声波清洗, 于红外灯下烘干。以微量进样器将 $4 \mu\text{l}$ 0.1% Nafion 甲醇修饰液慢慢滴在电极表面上, 在红外灯下烘干。溶剂挥发后, 电极表面形成了一层 Nafion 聚合物薄膜, 即可使用。

(3) 实验步骤 以 0.1 mol/L KNO_3 溶液为底液, 用 1 mol/L H_2SO_4 调 $\text{pH} \approx 3$, 通氮除氧 15 min, 加入一定量硝基苯溶液, 在 $+0.3 \text{ V}$ 处搅拌富集 3 min, 静止 30 s; 以 100 mV/s 速度扫描至 -1.0 V , 记录 1.5 次微分的阴极溶出伏安曲线。在 -0.65 V 处, 硝基苯一敏锐的还原峰。根据峰高进行定量分析。

(4) 样品分析 按上述操作条件, 对某工厂工业废水进行测定, 并作加标回收试验。方法回收率为 $105.6\% \sim 113.1\%$ 之间。

4. 修饰电极化学振荡计时电流法应用于苯胺的检验^[23]

将聚乙基噻吩修饰电极应用于苯胺- H_2SO_4 - KBrO_3 化学振荡体系, 振荡周期的对数与苯胺浓度在 $(5.0 \times 10^{-5}) \sim (2.0 \times 10^{-3}) \text{ mol/L}$ 范围内, 呈线性关系, 线性相关系数为 0.9985。检测限为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。用于废水中苯胺的测定, 取得满意的结果。

(1) 仪器与试剂 XJP-821B 型新极谱仪 (江苏电分析仪器厂); X-Y 函数记录仪 (上海大华仪表厂); 玻碳 (GC) 电极为工作电极, 铂电极 (213 型) 为对电极, 双液接饱和甘汞电极为参比电极; ORION811 型 PH/MV 计; 501 型超级恒温仪 (上海实验仪器厂); 台式平衡记录仪 (上海大华仪表厂)。

噻吩, 乙基噻吩, 己基噻吩, 十二烷基噻吩 (华东理工大学提供), 四乙基溴化铵 (上海试剂一厂), 乙腈 (江苏张泾化工厂), 苯胺 (宜兴化学试剂厂), 溴化钾 (沈阳试剂厂), 溴酸钾 (上海试剂二厂), 浓硫酸 (上海试剂研究所金城试剂厂); 以上试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

(2) 修饰电极的制作 电极的预处理 将玻碳电极 ($\phi 3 \text{ mm}$, GC) 在金相砂纸上打磨后, 用 Al_2O_3 悬浊液把电极磨成镜面, 然后依次在二次蒸馏水, 1 mol/L NaOH , (1+1) HNO_3 溶液、丙酮和二次蒸馏水中超声清洗, 待用。

聚合。以预处理过的 GC 为工作电极, Pt 电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 在含 0.1 mol/L 乙基噻吩单体、 0.2 mol/L 四乙基溴化铵的乙腈溶液中进行电聚合, 在 $1.5 \sim 0.5 \text{ V}$ ($\text{Vs} \cdot \text{SCE}$) 范围内循环扫描 8 min, 电极表面得到暗绿色膜, 即制得聚乙基噻吩修饰电极。用 0.1 mol/L 的噻吩、己基噻吩、十二烷基噻吩替代乙基噻吩, 便可制得相应的电极。

(3) 化学振荡计时电流实验 振荡反应在带有恒温夹套的烧杯中进行, 磁力搅拌的速度在所有实验中是相同的, 总反应体积为 30 ml。将一定量的硫酸、苯胺和水依次移入烧杯中, 以 GC 电极或 PTE/GC (聚乙基噻吩/玻碳), 化学修饰电极为工作电极, Pt 电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 待测体系恒温后, 加入一定量的 KBrO_3 溶液, 在恒定电位下记录电流-时间曲线, 进行化学振荡计时电流法的研究。

(4) 样品测定 采用聚乙基噻吩修饰电极为工作电极, Pt 电极为对电极, 饱和甘汞电

极为参比电极, 恒电位 -0.60 V ($V_s \cdot SCE$), 取苯胺废水样品加入振荡体系中进行测定, 样品标回收 $96.0\% \sim 107.4\%$, 结果满意。

5. 蒙脱石修饰碳糊电极测定苯酚^[24]

蒙脱石修饰碳糊电极在醋酸盐缓冲溶液 ($pH=3.6$) 中, 用微分脉冲伏安法测定苯酚, 在 $+0.90\text{ V}$ ($V_s \cdot Ag/AgCl$) 有一灵敏的氧化峰, 伏安响应要比碳糊电极高得多。如富集 1 min , 不交换介质直接测定, 苯酚浓度在 $0.1 \sim 10\text{ }\mu\text{g/ml}$ 范围内与峰电流呈线性关系, 相关系数为 0.9986 ; 如开路富集 2 min , 介质交换后测定, 峰电流与苯酚浓度在 $1.0 \sim 20.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ 范围内呈线性关系, 相关系数为 0.9950 。

该电极用微分脉冲伏安法能直接测定饮料及废水中的酚类, 结果良好。

(1) 仪器与试剂 174A 型极谱仪。F-78 型微分脉冲极谱仪, 蒙脱石修饰碳糊电极, $Ag/AgCl$ 参比电极, 铂丝为对电极。

光谱纯石墨粉, 液体石蜡, 苯酚 (A.R 级, 长春试剂厂), 酸性蒙脱石 (浙江省地矿局实验室), 其他试剂均为分析纯, 二次重蒸馏水。

(2) 电极制备 称取 1.0 g 石墨粉, 0.15 g 酸性蒙脱石在玛瑙研钵中研匀, 加 0.4 g 液体石蜡调成糊状, 灌入细玻璃管 ($\phi=4\text{ mm}$) 约 10 mm , 压紧, 一端用铜棒引出作为导线, 另一端将碳糊挤出 $2 \sim 3\text{ mm}$, 在蜡光纸上抛光即成。

(3) 试验方法 将蒙脱石修饰碳糊电极置于被测溶液中, 开路富集一定时间, 介质交换到 $pH=3.6$ HAc-NaAc 缓冲溶液中, 电位从 0.5 V 扫描至 1.2 V , 用微分脉冲伏安记录 $i-E$ 曲线。用标准加入法测定苯酚含量。电极用后, 多次扫描或重新更换电极表面即可用于下次测定。

(4) 样品测定及回收率 对市场上的各种无色及橙色饮料进行测定, 取一定体积的样品液, 加入 1.00 ml 底液, 用水稀释至 10.00 ml , 用标准加入法测定苯酚含量。无色饮料为 $4 \times 10^{-3}\text{ mg/L}$, 而橙色饮料达 0.62 mg/L , 这可能是橙色色素中在芳香环上的羟基也被氧化的结果。

焦化厂废水池进口废水中苯酚的测定结果为 113 mg/L 。取此废水 2.00 ml 加底液, 用水稀释至 10.00 ml , 富集 2 min , 按试验方法测定 6 次, 平均回收率为 97.2% 。

6. 聚乙烯吡咯烷酮修饰碳糊电极溶出伏安法测定水中硝基酚^[25]

聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 修饰碳糊电极, 在 0.1 mol/L KCl 的酚试液中开路富集, 然后在磷酸盐缓冲液介质中, 以微分脉冲伏安法测定, 对硝基酚浓度在 $0 \sim 0.5\text{ mg/L}$ 和 $2,4$ -二硝基酚浓度在 $0 \sim 0.65\text{ mg/L}$ 范围内分别与峰电流呈线性关系; 对硝基酚和 $2,4$ -二硝基酚的检测下限分别为 $0.50\text{ }\mu\text{g/L}$ 和 $1.80\text{ }\mu\text{g/L}$ 。测定了地面水中的对硝基酚和 $2,4$ -二硝基酚的含量, 回收率分别为 $(90 \pm 6)\%$ 和 $(86 \pm 5)\%$ 。

(1) 仪器及试剂

① 仪器: F-78 型微分脉冲极谱仪; 磁力搅拌器; 挤压式聚乙烯吡咯烷酮修饰碳糊电极 (自制); 铂丝为对电极; $Ag-AgCl$ 电极为参比电极。

② 试剂: 聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinyl pyrrolidone) (HEIDE/BERG, New York); 对硝基酚 (C.P), $2,4$ -二硝基酚 (C.P), (上海试剂三厂); 液体石蜡 (上海大均化工厂); 石墨粉 (光谱纯); $NaOH-KH_2PO_4$ 缓冲液; KCl (A.R.) 等。

(2) 实验方法

① 电极的制备。称 0.5 g 光谱纯石墨粉和 0.05 g PVP 充分混匀, 用滴管滴入 $8 \sim 9$ 滴

液体石蜡调成糊状,装于内径为 4 mm 的玻璃管中,填充高度约 1 cm,用一根直径约为 2 mm 的铜棒引出作导线,压紧,在光滑的纸上抛光。

② 测定步骤。将上述所制的电极作为工作电极,置于 0.1 mol/L KCl 的酚试液电解池中 (10 ml 试液),在磁力搅拌下富集一定时间,然后在 pH 缓冲液介质中,进行伏安扫描,用微分脉冲法记录电流-电位 (I_p -E) 曲线。电极用后在相应的磷酸盐缓冲液 (pH=7.0) 中浸渍 1 h (或将碳糊挤出少许,在滤纸上擦去,再进行抛光) 即可用于下一次试验。

(3) 实际水样的测定 用本方法测定了西溪河水 (为雨水季节) 和杭州西湖水对硝基酚和 2,4-二硝基酚含量,结果满意。

同时试验表明:一些酚类的溶出的电位 (V_s -Ag-AgCl) 分别为:苯酚 0.70 V;对甲酚 0.57 V;邻甲酚 0.60 V;对氯酚 0.66 V;氯酚 0.66 V;五氯酚 0.70 V;以及间苯酚 0.47 V;对苯二酚 0.30 V。以上这些酚类的最高氧化电位为 0.70 V,而所测的对硝基酚和 2,4-二硝基酚的氧化电位分别为 0.88 V 和 1.12 V,故以上这些酚对这 2 种酚的测定不产生干扰。

参 考 文 献

- 1 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,1997,278~282
- 2 董绍俊.化学修饰电极在分析化学中的作用.分析化学,1988,16(10):951~960
- 3 兰雁华,陆光汉,姚胜来等.甲壳素修饰碳糊电极测定痕量铜.分析化学,1998,26(10):1192~1195
- 4 王国顺,彭图治,沈报恩等.锂皂石修饰碳糊电极测定痕量铜的研究.分析测试学报,1993,12(6):67~69
- 5 张海丽,叶永康,徐斌. α -苯偶酰二肼修饰碳糊电极的制备及对合成水样中铜的测定.分析试验室,1999,18(5):80~82
- 6 费俊杰,王俊芬,黎拒难等.糊皮素修饰碳糊电极吸附溶出伏安法测定人血清中铜.分析科学学报,2000,17(5):375~378
- 7 黄杉生,程竟达,李蕊芬等.11BP 碳糊修饰电极-三元络合体系测定痕量铅 (II).分析科学学报,1998,14(2):126~128
- 8 费俊杰,黎拒难,易芬云.糊皮素化学修饰碳糊电极吸附溶出伏安法测定痕量铅.分析化学,2001,29(8):916~918
- 9 杨天鸣,邓敏,钟利.PVC 膜修饰粉末微电极溶出伏安法测定水中铅 (II).分析试验室,1999,18(5):27~30
- 10 张海丽,叶永康,徐斌.酸性铬蓝 K 固体石蜡碳糊修饰电极溶出伏安法测定痕量铅.分析化学,2000,28(2):194~196
- 11 韦明新,陈丽芳,陈青萍等.Nafion-Hg-CME 阳极溶出伏安法测定痕量汞.理化检验-化学分册,1992,28(4):203~206
- 12 郑行望,贺云,谢勇霞.电位型钾传感器的研究及分析应用.分析化学,1999,27(12):1412~1415
- 13 仲蜀薰,付守俊,冶保献.Nafion 修饰电极同位镀金膜阳极溶出伏安法测定痕量砷.分析试验室,1993,12(1):94~96
- 14 张海丽,叶永康,徐斌.辛可宁修饰碳糊电极的应用研究——铋的阳极溶出伏安法测定.分析测试学报,2000,19(2):80~82
- 15 金育华,徐伯兴,徐通敏等.化学修饰探针原子吸收光谱法测定无机锡 (IV).分析测试学报,1993,12(2):64~67
- 16 汪振辉,张宏忠,周淑萍.Nafion 修饰金膜玻碳电极溶出伏安法测定痕量 Se (IV) 的研究.理化检验-化学分册,1997,33(11):494~497
- 17 兰雁华,陆光汉,吴晓刚等.甲壳素修饰碳糊电极测定亚硝酸根.分析试验室,1999,18(1):27~29
- 18 赵广超,夏传俊,陈灵因.磷钼杂多阴离子薄膜修饰电极伏安法测定造纸黑液中的磷.环境化学,1997,16(4):379~381
- 19 廖见培,刘国东,黄杉生. α - $P_2W_{15}O_{60}^{10-}$ 杂多阴离子薄膜修饰电极的制备.分析科学学报,2000,16(6):484~487
- 20 华秀,宋仙,张志强.Nafion 修饰电极计时电位溶出法测定水中硝基苯的研究.上海环境科学,1993,12(11):15~17
- 21 李启隆,赵敏,胡劲波等.离子注入修饰电极检测硝基苯.分析化学,1997,25(11):1246~1249
- 22 金利通,孙文梁,谭北京.水体中痕量硝基苯的阴极溶出伏安法测定.上海环境科学,1991,10(12):18~19,27
- 23 金利通,鲜跃仲,毛兰群等.修饰电极化学振荡计时电流法应用于苯胺的检测.分析化学,1996,24(8):896~901
- 24 王国顺,彭图治,朱沛林.蒙脱石修饰碳糊电极测定苯酚的研究.分析化学,1993,21(6):672~675
- 25 王凯雄,徐娟宝,臧荣春等.聚乙烯吡咯烷酮修饰碳糊电极溶出伏安法测定水中硝基酚.环境科学,1996,17(2):71~73