

# 冷原子荧光测汞仪使用注意事项

郝达平<sup>1</sup>, 刘红侠<sup>2</sup>

(1. 江苏省淮宿水文水资源勘测局, 江苏 淮安 223001;

2. 徐州建筑职业技术学院热能与环境工程系, 江苏 徐州 221008)

中图分类号: O657.31

文献标识码: C

文章编号: 1006-2009(2004)05-0034-02

冷原子荧光法是测定水中低含量汞的特异方法, 干扰因素少, 灵敏度高<sup>[1]</sup>。今就 SYG-I 型智能冷原子荧光测汞仪使用中的一些问题作一阐述。

## 1 测定程序及注意事项

### 1.1 仪器预热

为使激发光源有足够的稳定性, 汞灯需预热半小时, 即开机 15 min 后, 接通气源, 再经 15 min, 仪器可达到预热效果, 气路系统亦进入了稳定状态。特别注意: ①打开气源阀时, 程序阀要置于进样状态, 而不能置于测量状态, 以避免因流量过大把汞发生器内的剩余废液带入气路系统而污染和腐蚀部件。②转动程序阀时, 用力应略向外, 切忌向内转动, 以免卡死。③钢瓶压力表显示钢瓶内氩气(氮气)的压力不足 3 MPa 时, 需更换气源。

### 1.2 选择合适的参数

根据样品中汞含量高低, 同时还需考虑仪器的稳定性和灵敏度, 然后选定与此相适应的光电倍增管的负高压、载气和屏蔽气种类及流量等参数。每一台仪器光电倍增管的负高压并不一样, 需由试验确定, 一般可在 350 V~500 V 之间选定。通常选择 Ar 和 N<sub>2</sub> 作载气和屏蔽气, 一般载气流量为 40 mL/min~80 mL/min, 屏蔽气为 400 mL/min

~600 mL/min, 荧光峰值便可稳定在最高值。

### 1.3 试样溶液的制备

不同样品中的汞可能有不同的形态, 在进行仪器测定前都要对各种形态的汞作预处理, 以 Hg<sup>2+</sup>形式进入溶液进行测定。水样一般可用 KMnO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、KBrO<sub>3</sub>-KBr<sup>[2]</sup>消解法进行消解。在临测量之前, 加盐酸羟胺还原剩余的氧化剂, 此时应注意不能过早加入盐酸羟胺, 否则试液中因无氧化剂而导致汞损失, 使结果偏低; 加盐酸羟胺过程中一定要摇晃, 使 Cl<sub>2</sub> 跑掉, 否则 Cl<sub>2</sub> 与激发态汞产生猝灭荧光, 亦使结果偏低, 另一方面 Cl<sub>2</sub> 会将水蒸气带入荧光池, 污染气路。

### 1.4 仪器测定

测定时先将程序阀转至进样状态, 按动还原剂进液按钮, 使 0.5 mL 还原剂(100 g/L SnCl<sub>2</sub> 溶液)进入汞发生器, 立即将程序阀转到测量状态, 再次调节载气流量至所需值, 这时载气就自动鼓泡排除试剂空白汞, 在数字显示为仪器基点值 003 后, 将程序阀转到进样状态, 用玻璃注射器吸 1 mL 样品从硅橡胶密封口注入汞发生器中, 立刻将程序阀

收稿日期: 2003-07-29; 修订日期: 2004-06-09

作者简介: 郝达平(1969-), 男, 江苏淮安人, 工程师, 学士, 从事环境监测和分析评价工作。

去不溶物, 滤液放置过夜使结晶完全, 必要时可在搅拌下加无水乙醇、丙酮或氯仿等促使结晶析出, 用红外灯或电吹风烘干即可。

如盐酸萘乙二胺试剂已呈灰黑色, 则已变质较重, 没有必要再作提纯处理。

[参考文献]

- [1] 《水和废水监测分析方法指南》编委会. 水和废水监测分析方法指南[M]. 上册, 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 140.
- [2] 徐建芬, 陆树立. 纳氏试剂比色法测氨氮空白试验值的探讨[J]. 干旱环境监测, 2001, 15(4): 246.
- [3] 苏晓燕. 过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定水中总氮的几点体会[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(增刊): 45.
- [4] 汪俊生, 冯锦梅. 盐酸萘乙二胺的储存及提纯[J]. 中国环境监测, 1999, 15(6): 38.

转到测量状态,这时仪器显示出样品的荧光峰值,按动计算机的有关功能键,便可显示和打印出分析结果。当荧光信号达到峰值后,此时把程序阀转到排液状态,将废液从汞发生器中迅速自动排至废液瓶,再将程序阀转到进样状态,作下次测定。

### 1.5 校准方法

有两种校准方法,一是标准曲线或标准加入工作曲线法,即用已知浓度的汞标准溶液与相应荧光峰值经回归拟合合成曲线。二是汞单一标准溶液与试样配对校准法。

### 1.6 关机注意事项

汞极易被吸附累积,关机前必须在汞发生器内注入 1.5 mL 的还原剂溶液反复吹洗二三次,使峰值降至本底值;再用 0.6 mol/L 硝酸溶液反复吹洗二三次;最后用无汞水从进样—测量—排液,反复循环操作二三次;调整负高压到最低,关闭电源;载气继续吹 10 min,关闭气源;打开排污泵(切忌在未关电源前开排污泵),排污 10 min 以上,关闭排污泵。

## 2 干扰消除及仪器维护

### 2.1 猝灭干扰及消除

#### 2.1.1 空气猝灭

除惰性气体外空气中的气体都会猝灭荧光,其猝灭强弱为: $O_2 > H_2 > CO > CO_2 > N_2 > Ar, He$ <sup>[3,4]</sup>,尽管荧光池中空气组分很少,但它呈不断变化,这样就影响仪器的稳定性,而空气浓度将直接影响荧光信号的强度即仪器的灵敏度。因此,应杜绝空气进入荧光池,一方面要保证  $SnCl_2$  液面高度,不至于在进样时将空气带入,另一方面在测量过程中绝对不能打开排污泵,从而破坏仪器自身屏蔽,这样才能保证仪器高灵敏度和高稳定性。

#### 2.1.2 化学反应产生气体的猝灭

在制备样品时,采用  $H_2SO_4 - KMnO_4$  消解,盐酸羟胺还原能产生大量  $Cl_2$ ,若用  $HNO_3 - H_2SO_4$  消解会产生大量  $HNO_2$  分解生成  $NO$ 。 $Cl_2$  和  $NO$  随载气和汞蒸气进入激发区便产生猝灭。对于前者,在进仪器前必须猛烈摇动将  $Cl_2$  赶尽;对于后者可在进样前往消解液中加入少量氨基磺酸铵,以消除  $NO$  干扰。

### 2.2 散射干扰

通常有 3 种情况,一是光路中粒子散射,使光

源强度减弱,导致荧光信号减弱,分析结果偏低;二是激发区粒子散射,使结果偏高;三是光阴极粒子散射,使结果偏低。对此 3 种情况,最常见的是水雾、尘埃和原子嘴位置。为防水雾应做到反应瓶中试液不能过多;载气不能过大;减少测量时间和注射速度不能太快。为防尘埃应做到仪器平时不使用时要加防护罩;在使用时事先消除荧光池内的灰尘和其他固体微粒。原子嘴位置若高于挡光圈上端,就会引起激发光源被散射进入检测器产生较强的正干扰,使仪器回复不到基点,所以原子嘴位置要适当。一般原子嘴面以低于挡光圈上端 1 mm 为宜,但亦不能过低,过低会引起汞原子过早扩散,降低汞原子在激发区的密度,从而降低灵敏度。

### 2.3 气路系统污染及消除

若载气过大或所加样品超过汞发生器的最大容量,样品会进入气路和荧光池,造成气路系统污染。这时可将汞发生器进气端、出气端、程序阀中间出气嘴和荧光池下原子嘴进气端塑料管切开,用无水乙醇擦洗荧光池和原子嘴沾污部件,并用热风吹干原子嘴;再将程序阀右边接嘴通入氮气,转动程序阀数次,把程序阀置于测量状态 30 min,使程序阀内的液体全部溢出,装上新管。

### 3.4 高浓度汞污染及处理

当仪器被高浓度汞污染,致使仪器不能回零,无法进行下一步测量。对于一般污染,只要打开排污泵开关几分钟即可,但必须注意:由于排污泵工作后会破坏激发区的屏蔽作用,因此在重新测定前需重新稳定。如出现严重污染,排空汞发生器中的废液,把程序阀置于测量状态,通入载气对汞发生器和连接管道进行吹洗,同时打开排污泵开关,必要时可用热风对荧光池内部进行吹洗,以便赶走其中的残留汞。

### 〔参考文献〕

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第 4 版,北京:中国环境科学出版社,2002. 359 ~ 362.
- [2] 夏守先,王家武,申世前. SYG- I 型智能冷原子荧光测汞仪测定水中总汞[J]. 水资源保护,2002, (2): 38 ~ 40.
- [3] 李 果. 原子荧光光谱分析[M]. 北京:地质出版社,1983. 25 ~ 26.
- [4] 李安模,魏继中. 原子吸收及原子荧光光谱分析[M]. 北京:科学出版社,2002. 212 ~ 220.