

SHUIZHONGCHAOWEILIANG
CHENG FEN FEN XI

水中超微量成分分析

中国建筑工程工业出版社

水中超微量成分分析

[日]高橋武雄 编著

吴景学 宋殿棠 译
赵殿武 朱祥岩
李芥春 王子亮 校

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国建筑工业出版社

本书是日本出版的超微量成分分析丛书之一。基本上以地表水、工业用水、废水、海水中所常见的超微量的无机或有机污染物质为分析对象。介绍的分析方法主要有比色法、火焰光度法、原子吸收法、电化学法、放射化学法、气相色谱法、活化法等；此外，还介绍了自动分析法、连续分析法的一些内容。本书可供从事环境保护、给水排水专业的水质分析和监测工作人员参考。

超微量成分分析3——水

编著者 高橋武雄

発行所 産業図書株式会社 1972年2月

* * *

水中超微量成分分析

吴景学 宋殿棠 译

赵殿武 朱祥岩

李芥春 王子亮 校

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*

开本：850×1168毫米 1/32 印张：8 5/8。字数：231 千字

1980年11月第一版 1980年11月第一次印刷

印数：1—8,370册 定价：0.83元

统一书号：15040·3922

译 者 的 话

随着科学技术的不断发展，超微量成分越发显示出其重要性。如半导体和纯金属的特殊物理性质同超微量成分有着密切的关系；生物体内的许多生化反应也离不开超微量成分；在环境监测、分析方面，超微量成分亦不可忽视。为此，我们翻译了这本《水中超微量成分分析》。

本书基本上是以一种方法作为一章，较全面地叙述了某种方法所能分析的水中各种超微量成分，并指出其灵敏度及优缺点。本书所讲的各种方法在分析（特别是环境监测、分析）中都是比较常用和有效的，有一定参考价值。

本译稿承蒙中国科学院环境化学所吴锦教授和北京市环境保护监测站吴鹏鸣等同志审阅，在此谨致谢意。

由于我们的水平所限，书中不当之处，请读者批评指正。

目 录

1	总论	1
1-1	概述	1
1-2	元素的定性分析极限	2
1-3	分析仪器的定量分析极限	4
1-4	超微量成分分析的准确度	6
1-5	浓缩前处理	9
1-6	水样的前处理	24
1-7	海水中的超微量成分分析法	25
1-8	陆地水中的超微量成分分析法	29
1-9	锅炉水中的超微量成分分析法	33
1-10	废水中的超微量成分分析法	36
2	比色分析法(无机部分)	43
2-1	概述	43
2-2	各种元素的分析法	47
3	比色分析法(有机部分)	89
3-1	界面活性剂	89
3-2	农药	92
3-3	酚	94
3-4	其它	95
4	火焰光度分析法	96
4-1	概述	96
4-2	原理和基础事项	97
4-3	装置	99
4-4	定量法	106
4-5	分析实例	108
5	原子吸收分光光度分析法	114
5-1	前言	114

5-2	概述	115
5-3	各种元素的分析法	124
5-4	小结	143
6	各种电化学方法	145
6-1	用极谱法直接定量	146
6-2	包括一般富集操作的极谱法	149
6-3	溶出伏安法	150
6-4	离子选择电极	158
6-5	其它	162
7	气相色谱法	164
7-1	概述	164
7-2	各论	174
8	放射化学分析法	201
8-1	放射性钋	201
8-2	铯137	203
8-3	放射性铯	206
8-4	铬51	207
8-5	钴58, 60	208
8-6	铜64	209
8-7	碘131~135	210
8-8	碘131	211
8-9	铁59	214
8-10	锰54, 56	215
8-11	镍65	216
8-12	钚	217
8-13	放射性铯	220
8-14	铀	221
9	活化分析	226
9-1	概述	226
9-2	水中微量元素的活化分析	231
10	自动分析, 连续分析法	244
10-1	概述	244

10-2	取样和计量	246
10-3	前处理	249
10-4	间歇自动分析法	253
10-5	连续分析法	258
10-6	水质自动监测装置的现状	267
10-7	结束语	268

1 总 论

1-1 概 述

水和空气都是生物生存所不能缺少的。地球上有了水和空气之后，才产生了生物，并经过若干亿年，促进了生物的进化和发展。地球上的水大致可分为陆地水和海水。所谓陆地水，就是存在于陆地上的雨水、河水、湖泊水和矿泉水等天然水，它们各自含有特殊的化学成分，不象海水那样含有大量的氯化钠。在矿泉水中（包括温泉水），有的含有特别多的无机盐类，也有的与海水或盐水相似。

由此可见，地球上的水由于其种类之不同，溶解着多种多样的物质而天然地存在着。这说明水溶性的物质在陆地水中都可能含有。在这些水溶性物质之中，有的对生物有用，有的对生物则无用，或者有的时候是有害的。

水溶性物质中，最有用的物质不言而喻是溶解氧。鱼贝类靠溶解氧能在水中生存繁殖。另外，被称为水中污染物的各种各样的有机物质被氧化分解而进行着水的自然净化。

到了近代，由于工业的迅速发展，溶解多种有害物质的工业废水，则被人为地排放到江河或湖海之中；又由于农药的普及，江河也显著地被污染。水质污染已成为当今世界的大问题。

很早就进行了水质试验，但那时主要是以天然水为对象。通常测定的是溶解氧，化学需氧量（COD），生化需氧量（BOD），硬度等。根据需要，除了分析氯离子、氟离子、硫酸离子、亚硫酸离子、铵离子、氰离子、亚砷酸离子、硝酸离子、亚硝酸离子、磷酸离子、硅酸离子、硼酸离子、硫化氢外，还分析了钠、

钾、钙、镁、铁、锰、铜、锌、铅、汞、铬、铝、镉等金属离子。

但是，从前的水质试验实际是在所分析的成分比较大量存在的情况下进行的。而近年来，水质污染已成为社会上瞩目之事，因此微量 (10^{-6} 浓度, ppm)，进而超微量 (10^{-7} 以下) 的成分分析法已成为必要。为此，火焰分光光度法、原子吸收法、荧光分光光度法、X射线荧光分光光度法、活化分析法等新的分析仪器近年来取得了迅速的发展。同时，富集超微量成分的前处理法的研究和自动连续分析法的探索日趋兴盛。与过去的水质试验法有本质区别的分析法，已逐步地提到日程。

1-2 元素的定性分析极限

水中的无机微量元素可以直接定性分析到什么程度呢？看一看用显色反应的分析法，如表1-1所示，就非常清楚了。

比较高灵敏度的显色反应定性分析法的分析极限，通常认为约 1 ppm (1000ppb)。因此，0.1ppm (100ppb) 以下浓度的超微量成分的定性分析，靠上述那样的显色反应还是不够的。

显色反应定性分析极限①

表 1-1

无机元素	显 色 试 剂	反 应	分析极限 (ppb)
Ag	p-二甲基胺基苯叉	紫红色沉淀	400
Al	1, 2, 5, 8-四羟基醌	紫 红 色	500
Be	桑 色 素	黄绿荧光	1400
Bi	氢焰中发光	花 蓝 色	80
Ca	乙二醛-双-(二羟基缩苯胺)	红色沉淀	1000
Cd	p-硝基重氮氨基偶氮苯	粉 红 色	500
Ce(Ⅲ)	隐色孔雀绿	青 绿 色	600
Co	α -硝基- β -萘酚	红 褐 色	1000
	2-亚硝基萘酚-4-磺酸	红 色	200
Cu	2,2'-二喹啉基	紫红色(异戊醇)	1000

续表

无机元素	显 色 试 剂	反 应	分析极限 (ppb)
Fe(II)	2,2'-二吡啶基	红 色	600
Fe ₃ (III)	试 钛 灵	蓝~红	1000
In	茜 素	暗 红 色	1000
Mo(VI)	甲基蓝+硫酸联苯胺	蓝色→脱色	240
	黄 酸 钾	红 蓝 色	800
NH ₄ ⁺	奈斯勒试剂	黄 褐 色	500
	石蕊试纸	变 蓝	200
Ni	茜 根 酸	蓝 紫 色	240
Os	KClO ₃ +KI+淀粉	蔚 蓝 色	100
Pb	双 硫 脲	红色(CCl ₄)	800
	Hg(CN) ₂ +SnCl ₂	暗 橙 色	800
Pd	磷钼酸+Co	蔚 蓝 色	500
	p-硝基二苯胺	紫 褐 色	100
Pt	Tl(NO ₃) ₃ +SnCl ₂	红 橙 色	500
Ru(VIII)	KClO ₃ +KI+淀粉	蔚 蓝 色	80
Sn(II)	FeCl ₃ +二甲基乙二脒	红 色	800
	磷钼酸氨	蔚 蓝 色	600
	火焰反应	蔚 蓝 色	600
	二 噻 茂	红色沉淀	1000
Ti(II)	桑 色 素	黄 褐 色	200
U(VI)	若丹明B	红色(苯)	1000
Zn	双 硫 脲	紫红色(CCl ₄)	1000
ClO ₃ ⁻	MnSO ₄ -磷酸+二苯卡巴胂	紫 红 色	1000
NO ₃ ⁻	马钱子碱	红 色	1200
PO ₄ ³⁻	邻联茴香胺-Na ₂ MoO ₄ -胂水合物	蔚 蓝 色	1000

① 本资料收录自日本分析化学会编：分析化学便览(1961, p.224~236中定性分析极限比较低的显色反应，将分析极限值换算为ppb。

1-3 分析仪器的定量分析极限

对于水中的微量或超微量元素的分析，无论是定性分析还是定量分析都采用仪器分析法。其分析极限因仪器的种类及元素的种类而异。I.P.Alimarin^① 将其关系简单地加以图示，如图1-1。

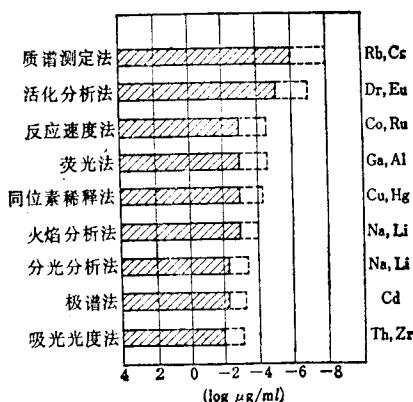


图 1-1 仪器分析法及其灵敏度

在分析仪器中，一般认为质谱分析法（火花光源质谱型）几乎对于大部分元素的分析（检出）极限都很低，活化分析法次之。为了将其关系简单地表示出来，按分析仪器测得的最低分析极限，将此类元素概括如下。

质谱分析法：Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, Ga, Ge, Hg, I, Mg, Mo, Ni, O, P, Pb, Sb, Se, S, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, Zn。

活化分析法：Ag, Au, Br, In, Mn, W。

图 1-1 中纯金属里的微量元素是用仪器分析的定量分析极限 微克/毫升 (10^{-6} 克/毫升 = ppm) 的对数值表示的。

G.H.Morrison^② 更加详细地表示了许多元素的关系（表1-2）。这里，分析极限^③以ng (10^{-3} 微克) 表示。

在分析仪器中，一般认为质谱分析法（火花光源质谱型）几乎对于大部分元素的分析（检出）极限都很低，活化分析法次之。

① I.P.Alimarin, Pure & Applied Chemistry, 7, 456 (1963)。

② G.H.Morrison, Trace Analysis Physical Methods, wiley(1965).
水池敦: トレースアナリシス, 日本分析化学会分析ライブラリー, 12, 東京化学同人 (1968)。

③ 检出限, 也可叫做绝对检出限。

仪器分析的分析极限 (ng)

表 1-2

元 素	吸 收 分 光	荧 光 分 光	原子吸收	火焰光度	活化分析	质谱分析	发 射
						火 花 型	光 谱
Ag	5		1	3	0.01	0.2	200
Al	0.5	0.5	100	4	1	0.02	20
As	10		100	100	0.1	0.06	500
Au	5		5	50	0.05	0.2	40
B	50	40		5		0.01	10
Ba	100		30	3	5	0.2	10
Be	8	1	10	20		0.008	0.2
Bi	600		8	100	50	0.2	
Br	10				0.5		
Ca	100	3	1	0.2	100	5	
Cd	3	2000	0.3	20	5	0.3	100
Ce	40			200	10	0.1	40
Cl	100				1	0.04	
Co	3	20	2	8	0.5	0.05	40
Cr	7		2	0.5	100	0.05	20
Cs			3	0.4	50	0.1	300
Cu	2	30	0.3	1	0.1	0.08	100
F	50	1			100	0.02	10
Fe	200	20	3	3	5000	0.05	80
Ga	40	1	50	2	0.5	0.09	60
Ge	20	2000	200	500	0.5	0.2	
Hg	5		30	100	1	0.6	500
I	10			500	0.5	0.1	
In	50	40	20	1	0.005	0.1	80
K	200		0.3	0.01	5	0.03	20
Li	3	200	0.2	0.01		0.06	0.2
Mg	2	0.2	0.1	0.8	50	0.03	10
Mn	5		0.5	0.5	0.005	0.05	3
Mo	10		10	20	10	0.3	5
Na	8000		0.4	0.01	0.5	0.02	30
Ni	4		2	5	5	0.07	1
O	2					0.01	
P	100			40	50	0.03	2000
Pb	6		4	0.5	100	0.3	30
Sb	4		10	30	0.5	0.2	500
Se	200	2	100	600	500	0.1	
S	100	200		2000	500	0.03	
Si	100	80	6000	700	5	0.03	30
Sn	60	100	100	30	50	0.3	
Sr	10		2	0.2	0.5	0.09	30
Th	50	20		8000	5	0.2	40
Ti	10		100	20	5	0.05	10
U	300	0.1		200	0.5	0.2	200
V	10	2500	100	10	0.1	0.04	8
W	30	1000	250	200	0.1	0.5	30
Zn	100	1000	0.3	80	10	0.1	200

火焰光度法: Ca, K, Li, Na。

原子吸收法: Cd。

荧光分析法: U。

在试样采取量为 1 g 的情况下, 其中含有的微量元素的分析极限值 ng 可直接用 ppb (10^{-9}) 表示。从而, 试样中的微量元素在采用直接质谱分析法、活化分析法定量的情况下, 测到 0.1 ppb 是有可能的。

1-4 超微量成分分析的准确度

对于超微量成分的分析, 除了分析极限值 (灵敏度) 外, 还有一个定量成分的分析准确度的问题。一般说来, 分析对象成分的量越是微量, 分析上的正负误差都增大。但是, 由于分析方法不同, 其分析误差的增大方式也不同。

例如, 对于纯硅中的 $1 \sim 0.1$ ppm 的不纯物进行定量分析时, 利用发射光谱法, 平均误差是 25~40%, 而活化分析法是 5~10%, 吸光光度法也几乎与此相同。

这种情况, 一般认为, 在微量或超微量分析上, 微量成分在试样基体 (matrix) 中的状态具有重要的关系。另外, 也认为与分析仪器在分析时性能的重现性有关系。

总之, 在超微量成分的分析上, 常常把具有大体相同基体的标准试样进行平行分析, 而对于分析仪器所给予的准确度很有考虑之必要。

水中超微量成分的分析, 基体的影响虽不算大, 可是也必须考虑到大量共存元素对分析准确度的影响。

分析中的污染在超微量成分的分析上也是极为重要的问题。首先, 试样水在取样过程中就有来自试样容器的污染。另外, 试样水中的微量成分常常有被容器表面吸附的危险。再者, 在实际分析前的浓缩阶段, 有从蒸馏水或试剂进入的污染。此外, 也可能发生来自过滤器, 滤纸, 空气方面的污染。所以, 在超微量成

分的分析上,充分地注意这些方面尤为重要。

在海水的超微量成分的分析中,把成为污染原因物质中的微量分量用放化分析法分析的结果如表1-3所示^①。

成为分析上污染原因的物质中的
分析对象成分的含量 (ppb)

表 1-3

	Zn	Fe	Sb	Co	Cr	Sc	Cs	Ag	Cu	Hf
海水(平均)	10	10	0.3	0.05	0.5	0.04	0.3	0.2	10	不详
特氟隆	9.3	35	0.4	1.7	<30	<0.004	<0.01	<0.3	22	—
塑性玻璃	<10	<140	<0.01	<0.05	<10	<0.002	<0.06	<0.03	9.5	—
聚氯乙烯	7120	270000	2690	45	2	4.5	<1	<5	630	—
乃奥布连	1.82 №7	—	290	2300	—	3090	—	<1000	—	—
石英管	20	—	58	1.7	225	0.10	0.29	<0.1	0.16	23
硼硅玻璃	730	280000	2900	81	—	106	<100	<0.001	—	597
聚乙 烯	28	10400	0.18	0.07	76	0.008	<0.05	<0.1	6.6	<0.5
石英蒸馏水	~1	~1	~0.06	0.04	~2	~0.0022	<0.01	<0.02	—	<0.005
硝 酸	13	~2	~0.03	0.018	72	0.007	<0.01	~0.24	1.3	<0.005
盐 酸	22	~1	0.20	0.09	1.1	0.002	<0.002	<0.1	82	<0.005
氨 水	2.3	<0.1	<0.006	~0.009	<0.04	<0.0003	<0.002	<0.1	60	—
再精馏 CCl ₄	1.2	9.8	0.33	~0.003	<50	~0.002	<0.1	<0.005	0.12	<0.005
再精馏 CHCl ₃	2.1	1.6	0.05	~0.003	<100	~0.00003	<0.02	<0.005	0.29	<0.005
双硫脲	1150	<7000	0.8	1.2	<2000	0.15	10	<10	420	<0.1
铜铁灵	7000	<600	0.3	0.68	<200	0.04	<1	~3	160	<1
亚硝基R盐	1420	360000	40	111	—	0.65	<100	436	—	<100
硫酸剂	120	<300	3.7	5.1	—	0.10	<1	46	100	<1
2-苯并咪唑 乙酯	53000	69000	45	21	—	0.29	<10	<2	0.4	<100
二乙基氨基 甲酸钠	40	<600	42	0.56	—	0.02	<1	<10	—	<1
8-羟基喹啉	370	5700	2.1	1.8	—	0.06	<0.1	<0.8	—	—
NaOH	<20	<900	0.32	5.5	60	0.30	0.69	<0.2	—	—
KOH	1250	2700	1.8	1.7	<10	0.04	<0.01	66	—	—
Na ₂ CO ₃	74	1400	5.1	1.8	0.76	0.24	<0.01	<0.1	—	—

① D.E.Robertson, Anal.Chem., 40, 1057 (1968)。

即,对Zn、Fe、Sb、Co、Cr、Sc、Cs、Ag、Cu、Hf 10种元素,表示了它们在容器的材料、溶剂、试剂中所含成分的多少。

如上所示,试样容器的材料,试剂都含有大量的分析对象的元素,此点,必须极其重视。但是,这些元素在试样水中溶解析出多少,或者从试剂中混入多少,尚不十分清楚。现将500ml海水用5ml 1%螯合试剂和25ml重蒸馏氯仿进行两次萃取时,螯合试剂中的元素给海水的微量元素(Zn 5, Co 0.05, Fe 10, Ag 0.3ppb)分析值增加的百分数如表1-4所示。

螯合溶剂萃取时因螯合剂的污染给予

分析值的百分数(%)

表 1-4

萃 取 螯 合 剂	Zn	Co	Fe	Ag
8-羟基喹啉	8	5	< 3	< 2
双 硫 脲	8	5	< 3	< 2
二乙基氨基甲酸钠	8	5	< 4	< 3
1-吡咯烷-羧酸	15	5	< 12	< 3
2-苯并咪唑二乙酯	220	13	140	< 2
亚硝基-R盐	13	50	720	45

把海水试样装入聚乙烯瓶或硼硅酸玻璃瓶中存放75天,根据研究海水试样中的11种元素的迁移结果得知^①, Zn、Cs、Sr、Sb几乎不被容器吸附,但是,在试样水 pH 为 8.0 时 Fe, Ag, Co, Rb, Sc, U 能被容器吸附。试样水在 pH 为 1.5 时, In, Fe, Ag, Co 不被聚乙烯瓶吸附 (Sc, U 稍微被吸附)。对吸附 Ag 的硼硅酸玻璃瓶,火石玻璃瓶,聚乙烯瓶用添加过硫酸钠的方法能够防止,为了清洗 Ag 污染瓶,可用盐酸和含痕量 CuSO₄ 的 5~10% 食盐水溶液煮沸^②。

试样水中的烃如存放在塑料容器中时,就会因渗透而损失^③。如把 10~60 ppm 的油污染水放在塑料容器中 12 小时,就损失 50%。其间,易挥发的烃约损失 90%。

① D.E.Robertson; Anal. Chim. Acta. 42, 533 (1968)。

② F.K.West, P.W.West, F.A. Idding; Anal. Chem, 38, 1566 (1966)。

③ H.Hellmann; Z. Anal. Chem., 244, 44 (1969)。

1-5 浓缩前处理

如前所述,在超微量成分的分析上,仪器分析的威力是相当大的。但是,如果将试样事前进行处理,把超微量成分进行浓缩的话,其基体成分(主要成分)的影响则将减弱,而分析值的重复性则将提高。不仅如此,前述的仪器分析法的灵敏度(分析下限)也将大大提高。根据 I.P.Alimarin^①, 将其关系简单地示于图1-2。

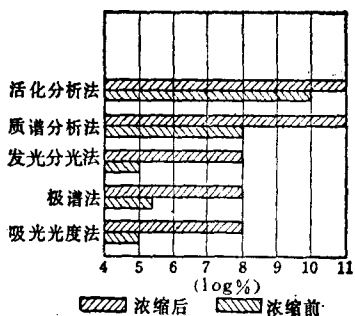


图 1-2 浓缩处理和仪器的灵敏度

对浓缩前后的试样,分析灵敏度是以 $\log\%$ ($\%$ 是超微量成分试样中的 $\%$) 表示的,发光分光分析法、极谱法、吸光光度法、靠浓缩前处理,也能够达到和直接试样的质谱测定法几乎相同的高灵敏度。

另外,浓缩前处理在象质量分析、发光分光分析等试样量限定在5~50mg的情况下,或者在分析对象元素的中子截面积大的放化分析的情况下,都是有必要的。

这样的浓缩前处理是把超微量成分(痕量成分)同其它成分分离而进行浓缩的,所以在水中的超微量成分分析中,首先以除去水为主要目的。在不挥发性成分的情况下有蒸发法。在从水中提取成分时,对挥发性成分虽然有蒸馏法,但是,一般采用沉淀法(包括共沉法)、离子交换法、吸附法、溶剂萃取法、螯合萃取法。

1-5-1 汽提浓缩法

比较容易挥发性物质,把试样水加热,通空气,氮气,氨气

① I.P.Alimarin, Pure & Applied Chemistry, 7, 456(1963).

或水蒸气予以汽提。然后将它立即送入气相色谱进行超微量成分分析。例如，水中微量的氰酸是经过空气汽提后送入气相色谱的。或者将 $C_1 \sim C_4$ 的烃类用氮气进行汽提后，使之吸附在氧化铝或活性碳上，接着进行水蒸气蒸馏把脱附的烃类送入气相色谱。

硫化氢、甲烷、甲基硫、二甲基硫等也是用氮气从水中汽提，送入气相色谱。挥发性胺用水蒸气蒸馏，从水中汽提，送入气相色谱。

在浓缩海水中的溴离子时，在试样水中加进过氧化氢水，次氯酸钠、亚硝酸钠那样的氧化剂，通空气，驱除溴，捕集于水中。另外，在浓缩海水中的碘离子时，在试样中加进上述那些氧化剂的同时，加入活性炭，使游离的碘吸附在活性炭上，用二硫化碳或四氯化碳萃取碘，用吸光分光法及其它方法定量这些被浓缩了的卤素。

1-5-2 冷冻浓缩法

一般认为，作为极微量成分的浓缩法，冷冻脱水法是非常有用的。特别是对于挥发性成分和不耐热的成分的浓缩最为适宜。

Baker^① 把预冷的试样水取入圆底烧瓶中，浸在冰-食盐浴（ -12°C ）中旋转进行浓缩（里面被纯水的薄层复盖），此时，若最终浓缩物体积在 30ml 以上时，则有机成分毫无损失。对于最初的试样水量，烧瓶的旋转数（260转/分内），或有机物的性质等几乎不受影响。200ml 的试样水冷冻浓缩 1 次需要 20 分钟左右。对超微量成分（ppb），把几次的浓缩物合在一起，进行再次冷冻浓缩。无机成分的浓缩在酸性溶液中进行时，浓缩损失少。为了补偿其损失，也有把有机化合物作为内部标准而予以添加的方法。有机金属化合物的生成也对浓缩损失无影响。接着把这些浓缩物用气相色谱分析（用于分析高炉洗涤水沉淀池的废水）。

① R.A.Baker, Wat.Res., 1, 61(1967), 97(1967).