

水分析方法试验成果汇编

地质出版社

水分析方法试验 成果汇编

地质出版社

水分析方法试验成果汇编

责任编辑：庄化、关英

地质出版社出版

（北京西四）

河北省蔚县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本：787×1092¹/₁₆ 印张：16³/₈ 字数：338,000

1986年12月北京第一版·1986年12月北京第一次印刷

印数：1—4,425册 定价：3.90元

统一书号：13033·新263

前 言

随着地质工作迅速发展，对水质分析的要求不仅项目增多、检出限低、精度要高，而且对测试数据在空间和时间上都要具有较好的可比性，这对于地质找矿、环境质量评价，工、农、牧业的发展，地方病因的研究等都具有重要的实际意义。因此，加速研究和发 展水质监测技术方法已引起国内外有关方面广泛关注。

为促进地质矿产部门水质监测技术的不断发展和提高，适应地质工作的需要，部科学技术司委托北京市地质矿产局水文地质工程地质公司负责征集了部系统有关单位在近几年来取得的部份水分析方法实验成果编成“汇编”。其内容包括等离子直读光谱分析法，离子色谱分析法，气相色谱分析法，色—质谱联用分析法，原子吸收光谱分析法，极谱分析法，离子选择电极法，比色及容量分析法，水质连测仪，以及水质分析的质量监控方法等。其测定项目包括金属、非金属离子及有机组分等40余项。

参加本“汇编”审查、修改、定稿工作的同志有：储亮侪、雷颢颢、江宝林、王绣燕、吕水明、房素娟、王裕宣、周金生、张本琪等同志。并由王绣燕同志总校。由于编者水平所限，错误之处在所难免。欢迎批评指正。

一九八四年八月

本书所用计量单位对我国法定计量单位的换算

溶液浓度, $M = \text{mol/l}$

当量浓度, $N = \text{mol/l} \times \text{离子价数}$ (或物质在氧化还原中得失电子数)

毫克当量, $\text{meq} = N \times 10^{-3} = \text{mol/l} \times \text{离子价数} \times 10^{-3}$

英寸 $\text{in}^2 = 6.451600 \times 10^{-4} \text{m}^2$

磅 $\text{lb} = 0.453592 \text{ kg}$

$1 \text{ kg/cm}^2 = 9.80665 \times 10^4 \text{ pa}$

$\text{psi} = 0.0703 \text{ kg/cm}^2$

目 录

Fe-DDTC预富集电感耦合等离子体(ICP)发射光谱法同时测定天然水、饮用水

中ppb级痕量元素 颜约羲 江宝林 邹骏城 (1)

离子色谱法测定环境地质地下水中氟、氯、溴、硝酸根及硫酸根离子

..... 江宝林 王忠英 (11)

气相色谱—质谱法测定水中有机污染物 周世杰 (24)

气相色谱法分离与鉴定六六六、DDT的异物体 张千杰 周丽云 (33)

水中苯、甲苯、乙基苯、二甲苯的气相色谱分离分析 黄大强 何世超 李军 (37)

火焰原子吸收法测定水中钾、钠、钙、镁、铁、锰 王绣燕 杨菊英 杨秉南 (42)

原子吸收法连测岩溶水中的痕量铜、铅、锌、镉、钴、镍、锰和铁

..... 张金海 韦照贤 袁纲坤 (55)

“正交试验设计法”用于原子吸收分光光度法连续测定地下水及污染水中铜、铅、

锌 杜同积 王苏明 (65)

卤水中钾、钠、钙、镁、锂、铷、铯、锶、钡的原子吸收光谱测定 雷颢韵 何自冀 (72)

无火焰原子吸收法测定水中微量铜、铅、锌 王绣燕 杨菊英 杨秉南 (81)

巯基棉分离富集—催化极谱法测定环境地质地下水中痕量硒

..... 许继延 黄会平 石磊 (88)

天然水和污水中硒的催化极谱法测定 杨勤昭 张先鸾 (95)

不除氧阳极溶出伏安法直接测定地下水中锌、镉、铅、铜 刘良贵 (100)

PVC膜硝酸根电极在地下水分析中的应用 陈锦尧 (107)

离子选择电极法测定地下水中的氟、氯、钠、钙、硬度 房素娟 李金英 (114)

酚二磺酸小体积比色测定地下水中硝酸根的探讨 王裕宣 (122)

水中硝酸根的变色酸比色法测定 黄大强 (126)

酚二磺酸—“淹没”法测定水中硝酸根 张福隆 戈学明 (130)

一次蒸馏比色法分别测定水中的氰和酚 秦福库 (134)

含硼天然水中碳酸和重碳酸盐与硼酸、硼酸盐的分别测定 杨素更 (138)

EDTA—钡盐容量法连续测定水中的钙、镁、硫酸根 王裕宣 (146)

水中硫酸根测定方法综述 王晋强 (152)

偶氮氯膦Ⅱ光度法测定水中铀和钍 王刚 (160)

天然水中 CO_2 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 等八项连测及测定装置 史继东 (165)

水样的采集容器及存放时间的试验研究——微量元素部分 吕水明 (179)

水样的采集容器及存放时间的试验研究——常见元素部分 吕水明 (185)

对水质污染分析样品的保存及前处理的探讨 张继红 (191)

天然水中价态铬的贮存方法及其含量稳定性试验 涂人臣 (197)

地下水中锌、镉、铅、铜、铁、锰和汞等痕量元素在硬质玻璃和聚乙烯容器中的

稳定性	江宝林 郭业勤 (203)
地下水主要化学成分分析样品的保存环境与时间的探讨	高国华 (211)
水样中氟、溴、碘、硝酸根、亚硝酸根、正磷酸根稳定性的探讨及保存措施的研究	高国华 (217)
天然水中砷的比色测定及其保存条件与存放变化试验	唐慧芝 (225)
水样采集与贮存条件对Li、Rb、Cs、Sr离子的影响	何自葵 (232)
水中氚的测定方法(液体闪烁计数法)	刘媛珍 关秉钧 (238)
关于水样分析方法质量评价和日常分析质量监控的认识和体会	江宝林 郭业勤 (248)

Fe-DDTC预富集电感耦合等 离子体(ICP)发射光谱法 同时测定天然水、饮用水 中ppb级痕量元素

颜约羲 江宝林 邹骏城

(湖北省地质矿产局实验研究中心)

用电感耦合等离子光谱计同时测定多种元素的方法既简便又快速,检出限也较低。文献[2]曾用来直接检测水中十几种主量、次量及微量元素。但铬、镉、钴、镍、钒等元素在天然水、饮用水中存在量一般都低于ICP的检出限,必须在测定前预先富集,才能准确定量。文献[3,4]较详细地叙述过各种预富集方法以及相应采用的检测技术。其中有机试剂萃取方法由于具有富集倍率大、操作也较简便等优点而应用较广。早期有人[5]曾对九种有机试剂的溶剂萃取法进行过比较。近来也有人[6,7]应用于天然水,海水中痕量重金属元素的预富集,然后进行AA或ICP法测定。

早在1964年我国也有人[1]采用有机共沉淀法富集海水中微量元素后再予以定量测定。文献[8]曾对DDTC在各种条件下沉淀ppm级各种元素的行为进行过报导。本试验在pH8~9条件下以毫克量的Fe-DDTC为捕集剂,对2.5~10ppb(即0.5~2 μ g/200 ml)的铬、铜、锰、镉、锌、钴、镍、钒、铅等九种元素进行了试验。结果表明在上述条件下,除六价铬外,其他痕量元素都可定量沉淀。六价铬沉淀不完全,但有乙醇存在时可先还原为三价铬,从而有可能测得全铬量。除铜、锌外其他痕量元素的重现性也比较好。本试验还较详细地考察了水中钙、镁、铝等常见元素在经Fe-DDTC预富集后被沉淀挟带的情况,以及它们以后对ICP测定各痕量元素所造成的干扰影响,研究了消除这些干扰的办法。

实 验 部 分

一、测量仪器及工作条件

JY—48(法) ICP光谱计。全息光栅2400条/毫米,一级色散率倒数0.4nm/mm
计算机: PDP 11/03型

射频发生器: PLASHA—THERM公司产HFP—1500型。

等离子体炬管: 三根同轴石英管。

雾化器：玻璃同轴雾化器

雾化室：双层玻璃雾化室

工作条件

入射射频功率1kW；反射功率<5W

冷却氩气流量：12l/min

进样氩气压力：1.7kg/cm²（流量0.48l/min）

进样提升量：1ml/min

垂直观察位置：铜管线圈16毫米处

积分时间：7秒

分析线（块）Cr 2677.1、Cu 3247.5、Cd 2265、Zn 2138.5、Co 2286.1'、Ni 2316.4、V 3110.7、Pb 2203.5、Mn 2576.1、Fe 2599.4、Ca 4226.7、Mg 2795.5、Al 3082.1

二、装置及试剂

带有砂滤片的玻璃抽滤器。φ15×100mm

真空抽气泵：抽气速率为2l/min

提纯去离子水：一次蒸馏水再经亚胺二乙酸基螯合树脂处理（流速4.5ml/min以除去重金属离子）。

提纯氨水（约1:1）：等体积的浓氨水及去离子水同时置于磨口密闭玻璃容器中，以等压挥发吸收法提纯，然后置于塑料瓶中备用。

硝酸纤维素—醋酸纤维素微孔滤膜，孔径0.45μm，直径25mm 使用前先及滤膜置于2N*盐酸溶液中浸泡3~4小时，然后用去离子水漂洗到中性，并浸泡在去离子水中备用。

5%铜试剂（DDTC钠盐）的氨性溶液：称取5克分析纯铜试剂于100毫升烧杯中，先用少量水溶解，加入8毫升约1:1提纯氨水，并稀释到100毫升，过滤后使用。

铁标准溶液（2.0mg/ml）：称取2.8598克经150°C烘干的高纯级三氧化二铁，加入40毫升1:1盐酸，低温溶解，稀释到1升。

工作标准溶液：所有各元素的储备标准溶液都采用高纯级金属或其盐类用超纯级酸及去离子水配制。然后按下列要求配制工作标准系列。

a、10%硝酸溶液，含400ppm铁

b、10%硝酸溶液，各含1ppm铬，铜，锰，镉，锌，钴，镍，钒，铅，以及400ppm铁

c、10%硝酸溶液

d、10%硝酸溶液，各含50ppm钙及铝20ppm镁

e、10%硝酸溶液，各含10ppm铬、铜、锰、镉、锌、钴、镍、钒、铅，以及400ppm铁

三、测量方式及数据处理

基于各被测元素含量都在线性范围内，干扰元素较少，且含量一般变化不大的特点，

*N = mol/l × 离子价数（或物质得失电子数）。以下各文同。

工作曲线采用两点法测量，元素间的互相干扰利用干扰系数校正扣除。

上述工作标准a、b或a、c作为痕量元素工作曲线测量的低点和高点；c、b作为测量铁工作曲线的低点和高点；c、d用于测量钙、镁、铝工作曲线的低点和高点。

为计算方便、输入计算机前工作标准浓度已换算成与原始水样对应的相当浓度（即取200毫升水样则各痕量元素浓度都相应除以富集倍率40）。但铁、铝、钙、镁可不必换算。打印出的分析结果“ppb”即为水样中痕量元素的含量。

四、实 验 手 续

有关实验均取200毫升水或水样（都含0.3~0.5%盐酸）于250毫升硬质玻璃烧杯中，移入不同量标准溶液，混匀，加入2毫升乙醇，以下按水样分析手续进行。

水样分析：取200毫升（含0.3~0.5%盐酸）澄清水样于250毫升硬质烧杯中，加入2毫升乙醇，2滴0.1%甲基橙指示剂，逐滴加入1:1提纯氨水，中和到指示剂刚变色，加入铁标准溶液至溶液中铁的含量为2毫克左右，搅匀，加入2毫升5%DDTC氨性溶液，稍候片刻，再搅匀（此时溶液pH应为8~9，否则可补加1~2滴1:1氨水）放置2~3小时，将微孔滤膜置于玻璃抽滤器的砂滤片上，装好抽滤器真空抽滤。（如放置过夜，则过滤前补加1毫升5%DDTC溶液）

过滤完毕后用不锈钢镊子取下滤膜和沉淀，放回原烧杯，吸取5毫升热的10%硝酸溶液洗下残留在滤器上的沉淀于原烧杯中，加入0.3毫升过氧化氢溶液，低温加热，使沉淀完全溶解，并蒸馏到3毫升左右，冷却移入10毫升带塞比色管中用去离子水定容5毫升，按上述仪器条件测量。每批样品分析均带2~4份200毫升水作空白试液。

结 果 和 讨 论

一、测量参数的选配

对入射功率、冷却氩气流量、进样氩气流量、等离子垂直观察位置等四个测量参数

表 1 进样氩气压力 (P) 对背景和峰背比的影响

	背 景 强 度			峰 背 比				
	<i>P</i> (psi)	22	24	25	<i>P</i> (psi)	22	24	26
Cr	4877	3671	2588		3.3	3.6	3.8	
Cu	4070	3066	2236		5.1	6.9	9.4	
Mn	599	583	241		33.9	29.0	53.8	
Cd	2141	1684	1314		6.7	6.8	6.6	
Zn	6195	5403	4564		3.1	2.9	2.2	
Co	3752	2799	2101		3.7	4.1	4.2	
Ni	4757	3805	3091		1.5	1.6	1.5	
V	3962	2945	2070		3.2	3.9	4.7	
Pb	6818	5456	4331		0.5	0.4	0.4	

的选配大致参照我们分析测试水系沉积物样品所列的工作条件。本文仅考察了进样氩气压力（流量）对背景强度、峰背比以及铁对痕量元素干扰影响的变化情况。

表 2 在不同进样压力（P）下铁对各元素干扰影响情况

P (psi)	(干扰系数 ppm/1000ppmFe)								
	Cr	Cu	Mn	Cd	Zn	Co	Mg	V	Pb
22	0.050	0.036	0.078	0.218	0.039	0.078	0.13	0.052	0.034
24	0.057	0.034	0.072	0.251	0.036	0.091	0.14	0.052	0.042
26	0.067	0.034	0.085	0.286	0.042	0.099	0.14	0.068	0.048

• psi = 0.0703kg/cm²。

由表1可看出，进样氩气压力对铜、锰、锌、钴、及钒的峰背比稍有影响，即随着压力的增加，铜、锰、钒、钴，峰背比略有增高，但锌却相反，压力对背景强度的影响，各元素表现较为一致，都随压力增加而下降；对大量铁干扰各元素的影响情况除镉和铅外，其他元素并不显著(表2)。然而使用不同雾化器，其影响会有所差异。

根据上述情况综合考虑，确定进样氩气压力为24psi（流量0.48升/分）

二、基体元素干扰的校正

除铁外，水样中铝、钙及镁等常量元素对各痕量元素都存在有不同程度的正干扰。采用背景扣除不能完全消除对某些元素的影响。本法采用校正系数扣除，即利用实验求出的校正系数通过下式来计算痕量元素的校正浓度：

$$C = C_{\text{未校}} + (K^A \cdot C^A + K^B \cdot C^B + \dots + K^N \cdot C^N)$$

式中C为校正后的浓度； $C_{\text{未校}}$ 为未校正的测量浓度； C^A 、 C^B 、…… C^N 为干扰元素A、B、……N的浓度； K^A 、 K^B …… K^N 为干扰元素A、B、……N的单位浓度对各痕量元素干扰影响的校正系数。

值得注意的是，测量峰位的变异会影响校正系数值，其中以铁对镉及铅；铝对铅的影响较为显著。

表3校正系数存入计算机后采用扣干扰系数方式测量，由电算处理打印出的结果即为水样中各元素的确切含量。

表 3 干扰校正系数 * (ppb × 10⁻³ / ppm)

校正系数	Cr	Cu	Mn	Cd	Zn	Co	Ni	V	Pb
K ^{Fe}	-2	-1	-2	-7.8	-3.8	-2.5	-3.8	-1.5	-12
K ^{Al}	-0.5	-0.1	-0.4	-1.6	-3	-0.4	-0.1	-0.2	-64.5
K ^{Ca}	-0.1	-0.1	-0.0	-0.2	-0.8	-0.1	-0.3	-0.2	-0.2
K ^{Mg}	-1.5	-0.3	-0.3	-0.5	-0.3	-0.5	-1.5	-0.8	-3.5

• 表中数值已换算为实际水样中的浓度

三、基体元素在Fe-DDTC沉淀中的挟带量

在pH8-9条件下铝、钙、镁等会有不同程度的被沉淀，水样经过Fe-DDTC富集后，曾经检查过沉淀中铝、钙、镁的挟带量。表4结果表明钙、镁沉淀量是较小的，一般为原始水样中钙、镁量的1%；但沉淀中所挟带的铝量平均约占原始水样含量50%左右，且变化比较大。因此在本法中钙、镁对各痕量元素的干扰由于存在量小且校正系数不大可以不予考虑。相反铝在水样中含量虽然较小，但经过沉淀相对来说已经富集，且对像铅这种元素干扰系数又较大，必须予以扣除校正。

表 4 水样中基体元素在Fe-DDTC沉淀中挟带量

水样 序号	铁	钙			镁			铝		
	存在量 mg/5ml	水样中含量 μg/200ml	沉淀挟带量 μg/5ml	挟带比值 %	水样中 含量 μg/200ml	沉淀挟 带量 μg/5ml	挟带 比值 %	水样中 含量 μg/200ml	沉淀挟 带量 μg/5ml	挟带比值 %
13	1.71	20980	94	0.45	3640	13	0.36	140	81.5	58.2
	1.93		47.5	0.22		8.5	0.23		52.5	37.5
	2.00		12.6	0.60		18.5	0.51		89	63.6
	3.00		94	0.45		13.5	0.37		87	62.1
14	1.50	55160	233	0.42	11540	51.5	0.45	170	110	64.7
	1.93		113.5	0.21		25	0.22		89.5	52.6
	1.93		168.5	0.31		32.5	0.23		63	37.1
	3.60		151	0.27		29.5	0.26		108.5	63.8
43	1.12	6960	46.5	0.67	840	4.5	0.54	160	73	45.6
	2.00		17.5	0.25		2	0.24		21	13.1
	2.07		29	0.42		2.5	0.30		49.5	30.9
	3.74		45	0.65		4	0.48		78	48.8
62	1.93	9210	61	0.66	3120	6	0.19	180	90.5	50.3
	2.07		32	0.35		4	0.13		46	25.6
	3.60		43	0.47		5	0.16		76.5	42.5

四、有机试剂的（DDTC）对ICP测量的影响

在空白测量溶液中加入不同量的DDTC溶液进行试验。结果（表5）表明，小于0.6毫升5%DDTC溶液（3毫克）各元素的空白值都在方法检出限附近波动，不会影响测量。

五、捕集剂用量的影响

在200毫升试液中加入不同量的铁进行各痕量元素沉淀试验，结果（表6）表明1~3毫克铁/200毫升作捕集剂都能使各痕量元素沉淀完全。

表 5 不同量DDTC对各元素ICP测量的影响 (ppb)

5%DDTC (ml)	Fe	Cr	Cu	Mn	Cd	Zn	Co	Ni	V	Pb	Ca*	Mg*	Al*
0	0.23	0.03	0.22	0.07	0.00	0.23	-0.03	-0.12	-0.01	-0.30	0.33	0.04	0.03
0.2	0.44	-0.02	0.42	0.03	-0.08	0.78	-0.06	-0.19	-0.03	-0.35	0.60	0.07	0.03
0.4	0.48	0.02	0.44	0.06	-0.04	1.58	-0.05	-0.13	-0.03	-0.27	0.49	0.06	0.06
0.6	0.35	0.02	0.30	0.05	0.00	0.71	-0.01	-0.12	0.01	0.47	0.47	0.05	0.03
0.8	1.00	0.17	0.86	0.11	0.10	6.17	0.09	0.12	0.10	1.27	0.64	0.07	0.10

* Ca、Mg、Al 为ppm

表 6 捕集剂用量的影响 (ppb)

捕集剂 Fe mg/ml		Cr	Cu	Mn	Cd	Zn	Co	Ni	V	Pb
	加入	2.5	2.5	5	10	12.5	5	5	2.5	5
0.5	测得	2.53	1.95	4.90	8.69	9.15	5.14	5.1	2.42	3.92
1.0	测得	2.55	2.25	5.06	10.0	11.6	4.97	5.05	2.45	4.91
3.0	测得	2.58	2.40	5.20	9.80	13.0	5.15	5.23	2.53	4.85

六、纯标准溶液回收

由表7可知, 2.5~10ppb的九个痕量元素, 其标准回收率在92~104之间。

表 7 纯标准溶液回收 (ppb) N=2

	Cr	Cu	Mn	Cd	Zn	Co	Ni	V	Pb
加入量	2.5	2.5	5	10	12.5	5	5	2.5	5
测得量	2.6	2.3	5.1	9.9	12.3	5.1	5.1	2.5	4.9
回收%	104	92	102	99	98.4	102	102	100	98

七、水样中加入标准溶液回收 (ppb)

表 8 水样加标准回收 (ppb)

水 样		Cr	Cu	Mn	Cd	Zn	Co	Ni	V	Pb
25*	水样含量	0.5	0.9	22.6	0.2	1.1	0.4	1.4	1.0	1.7
	加入量	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	测得量	5.36	6.4	27.97	5.30	/	5.44	6.26	5.78	6.6
	扣除水含量	4.86	5.5	5.37	5.10	/	5.04	4.86	4.78	4.9
	回收%	97.2	110	107	102	/	101	97.2	95.6	98

续表

水	样	Cr	Cu	Mn	Cd	Zn	Co	Ni	V	Pb
26*	水样含量	0.8	1.2	26.5	0.2	3.8	0.4	1.1	1.3	1.9
	加入量	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	测得值	5.79	6.35	31.44	5.31	8.61	5.42	5.94	6.26	6.56
	扣除水含量	4.99	5.15	4.94	5.11	4.81	5.02	4.84	4.96	4.66
	回收%	99.8	103	98.8	102	96.2	100	96.8	99.2	93.2
49*	水中含量	1.9	2.0	46.1	0.1	5.1	1.1	2.2	1.9	2.7
	加入量	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	测得值	6.71	7.26	/	5.66	8.3	5.93	6.95	6.59	7.56
	扣除水含量	4.81	5.26	/	4.96	3.2	4.83	4.75	4.69	4.86
	回收%	96.2	105	/	99.2	64.0	96.6	95.0	93.8	97.2
77*	水中含量	1.5	1.1	22.2	0.2	4.1	0.6	1.3	3.0	1.9
	加入量	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	测得量	6.89	6.29	28.22	5.39	9.86	5.81	6.46	8.23	7.5
	扣除水含量	5.39	5.19	6.02	5.19	5.76	5.21	5.16	5.23	5.6
	回收%	108	104	120	104	115.2	104	103	105	112

注：表8所列加入量为1 μ g/200ml

八、方法质量水平

1. 检出限

分四批共取15份空白试液，按水样分析手续及上述测量方式测得与其强度相对应的浓

表 9 各痕量元素检出限 D_L (ppb)

n (份数)		Cr	Cu	Mn	Cd	Zn	Co	Ni	V	Pb
3	$\bar{X}$	0.06	0.55	0.19	0.03	422	0.12	0.28	0.13	1.62
	S_i	0.03	0.13	0.05	0.09	0.41	0.01	0.03	0.02	0.68
4	$\bar{X}$	0.17	0.54	0.17	0.00	1.36	0.26	0.31	0.21	1.44
	S_i	0.05	0.07	0.07	0.05	0.30	0.10	0.11	0.06	0.54
4	$\bar{X}$	0.22	0.86	0.08	0.00	1.83	0.34	0.38	0.27	2.05
	S_i	0.06	0.12	0.03	0.04	0.53	0.07	0.07	0.03	0.33
4	$\bar{X}$	0.13	0.55	0.08	0.08	1.20	0.34	0.50	0.35	1.85
	S_i	0.02	0.05	0.05	0.09	0.23	0.04	0.07	0.04	0.50
σ		0.043	0.093	0.052	0.071	0.39	0.064	0.076	0.040	0.53
D_L		0.13	0.29	0.16	0.21	1.2	0.19	0.23	0.12	1.6

度，分别计算各批标准偏差 $\hat{S}_i$ ，按公式 $\sigma = \sqrt{\sum \hat{S}_i^2 / n}$ 标出总标准偏差，以总标准偏差的三倍作为本法的检出限（见表9）。这比采取国际纯化学和应用化学学会推荐的在同时时间内测量计算方法，检出限要偏高些。

2. 同时时间内双份分析偏差

表 10 同时双份分析偏差 (ARD%)

水 样	Cr	Cu	Mn	Cd	Zn	Co	Ni	V ₅	Pb
3* A	1.6	1.3	385.2	0.1	29.0	2.4	2.6	2.5	1.8
B	1.6	1.5	385.9	0.1	30.9	2.4	2.7	2.6	2.0
ARD%	0	19.3	0.18	0	6.3	0	3.8	3.9	10.5
7* A	1.1	2.4	67.8	0.1	25.5	0.5	1.4	2.9	1.6
B	1.1	2.6	69.4	0.0	27.7	0.5	1.3	3.0	0.9
ARD%	0	8.0	2.3	200	8.3	0	7.4	3.4	53.9
17* A	0.6	1.3	24.6	0.1	61.0	0.2	0.7	1.0	0.5
B	0.7	1.6	25.1	0.1	60.9	0.2	0.8	1.1	1.4
ARD%	15.4	20.7	2.0	0	0.16	0	13.3	9.5	91.7
40* A	1.3	5.0	63.9	0.2	4.0	0.9	1.7	1.9	2.0
B	1.4	5.9	75.4	0.1	4.8	0.9	1.6	2.0	1.5
ARD%	7.4	16.5	9.0	66.7	18.2	0	6.1	5.1	40
55* A	0.3	1.3	212.3	0.1	10.5	0.5	0.4	0.3	0.0
B	0.3	1.6	211.8	0.0	3.3	0.5	0.5	0.9	1.2
ARD%	0	31.6	0.24	200	104	0	22.2	11.3	209
60* A	3.0	3.4	103.5	0.1	11.0	1.9	2.4	3.4	4.4
B	2.9	3.7	100.5	0.1	9.8	1.9	2.3	3.6	4.4
ARD%	3.4	8.4	3.4	0	11.5	0	4.3	5.7	0
66* A	0.7	2.7	51.8	0.1	11.0	0.6	0.9	2.0	1.9
B	0.8	1.6	52.6	0.1	6.5	0.5	0.9	2.1	1.2
ARD%	13.3	51.2	15.3	0	51.4	18.2	0	4.9	45.2

3. 不同时间分析的精密度

表 11 不同时间分析精密度 (ppb) $n = 3$

水 样	Cr	Cu	Mn	Cd	Zn	Co	Ni	V	Pb
13*	1.5	0.6	28.4	0.1	126.6	0.3	0.5	1.5	0.9
	1.5	0.1	28.2	0.1	111.1	0.8	0.7	1.3	0.7
	1.6	0.1	26.1	0.2	108.6	0.3	0.6	0.5	0.8
	$\bar{X}$	1.53	0.27	27.57	0.13	115.5	0.47	0.6	1.10
	S	0.058	0.289	1.274	0.053	9.73	0.289	0.100	0.100
	RSD%	3.8	107	4.6	44.4	8.4	61.5	16.7	48.1
14*	0.9	0.9	16.8	0.3	23.8	0.2	0.5	1.6	0.5
	0.9	0.4	17.0	0.1	43.4	0.2	0.5	1.4	0.5
	0.9	0.1	16.9	0.0	33.3	0.3	0.6	0.9	0.3
	$\bar{X}$	0.9	0.47	16.9	0.13	33.5	0.23	0.53	1.3
	S	0.00	0.404	0.10	0.153	9.80	0.053	0.053	0.361
	RSD%	0.00	86.0	0.59	118	29.3	25.1	10.9	27.8
43*	0.5	1.5	95.1	0.2	12.2	0.6	0.6	1.3	1.7
	0.5	1.3	87.5	0.1	7.3	0.3	0.6	1.3	1.5
	0.5	0.5	84.7	0.0	0.0	0.4	0.5	0.9	0.9
	$\bar{X}$	0.5	1.1	89.1	0.1	6.5	0.43	0.57	1.17
	S	0.0	0.529	5.38	0.160	6.14	0.153	0.059	0.231
	RSD%	0.0	48.1	6.0	100	94.5	35.6	10.1	19.7

结 语

本文提供了一个同时测定水中铬、铜、锰、镉、锌、钴、镍、钒、铅等九种微量元素ICP测定方法。操作简便、也较为快速。在相同条件下用Fe-DDTC予富集后的检出限比ICP直接测定法提高40倍,对ppb级各微量元素的标准回收,其回收率一般在92~104之间。除铜、锌较差外,其他各微量元素测定重现性都比较满意。以与不同时间批次的空白强度相对应浓度的三倍标准偏差来计算各元素的检出限(D_L)分别为:Cr 0.13、Cu 0.29、Mn 0.16、Cd 0.21、Zn 1.2、Co 0.19、Ni 0.23、V 0.12、Pb 1.6 (ppb)。

本法曾为“微量元素与人类长寿关系探讨”这一研究课题分析了某些地区不同深度井水、河水、池塘等饮用水的80个有关环境样品中的微量元素,取得了比较满意的结果。本法也适合于含铁量在15ppm以下的天然水中微量元素分析。

参 考 文 献

- [1] 周志瑞 杭州大学学报, 自然科学版22114 (1964)
- [2] Garbarino, J.R. et al., Appl. Spect.33, 3,220 (1979)
- [3] Bachmam, K. CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry. 12, 1, (1981)
- [4] Meranger, J. C. et al., Rev in Anal.Chem.,5, 29 (1980)
- [5] Kinrade, J.D. et al., Anal.Chem.,46, 1894 (1974)
- [6] Akiyoshi Sugiimae, Anal.Chim.Acta, 121, 331 (1980)
- [7] Meleod, C.W. et al., Analyst, 106,419 (1981)
- [8] Lake, C.L. Anal.Chim.Acta.,41, 237 (1968)