

环境保护设备

应用管理与污染控制强制性标准

实用手册

HUANJING BAOHU SHEBEI YINGYONG GUANLI YU WURAN
KONGZHI QIANGZHIXING BIAOZHUN SHIYONGSHOUCE

◎ 主 编：王文清

安徽文化音像出版社

环境保护设备应用管理 与 污染控制强制性标准实用手册

主 编：王文清

下 卷

第七篇

环 境 监 测 仪 器 的 使 用 与 维 护 管 理

第一章 通用监测分析仪器的使用与维护管理

第一节 气相色谱仪

色谱仪主要用于分析有机物。

色谱现象由俄国生物学家 M.C. 茨韦特(цВЕТ)发现,并于 1903 年被首次用来成功地分离和分析了植物色素。当时认为是按被分析对象的颜色来分谱的,因而称为色谱法。但今天,它的含义已远远超出了这个范围。实质上是按物质的某些物理、化学特性来展开图谱的。色谱仪就是利用物质的这些特性来进行定性、定量分析的仪器,可分为两大类,即气相色谱仪和液相色谱仪。液相色谱仪除其中的离子色谱仪外,目前在环境监测部门用得还不普遍,在此不作介绍。

一、基本原理和结构

(一)分离原理

在一个空心管柱中(称为色谱柱),填充某种物质(称为固定相),当被分析的样品经汽化,由连续流动的气体(称为流动相或载气)运载着进入管柱时,由于样品中各个组分受到的来自固定相的阻力不同,因此各组分在管柱中流动速度不同,流出管柱的先后顺序也不同,这样样品就可以分离开了。分离开的样品依次进入检测器测定,其流程见图 7-1-1。

(二)常用检测器(鉴定器)

1. 热导检测器(TCD)

热导检测器是利用各种物质传导热量能力(热导率)的差异来进行检测的。它主要是利用

已介绍过的惠斯登电桥。电桥的四个臂,用同一种材料制造(如铂丝、钨丝),电阻值相同, R_1 、 R_2 密封在玻璃管中, R_3 、 R_4 为敞开式,不密封。 R_3 中流动着载气和经汽化后的样品气, R_4 中仅有载气流过。 E 为电源。当没有待测样品时, R_3 中只有载气流动,与 R_4 的工况一样,因此这个等臂电桥是平衡的,输出为零。当载气载着样品蒸汽通过 R_3 时,它要夺走 R_3 的一部分热量,电阻值随之降低(因铂、钨丝的电阻温度系数是正的,即温度升高,电阻值增大;温度降低,电阻值减小),电桥失去平衡,输出信号。

这个信号的大小取决于样品的浓度。图 7-1-2 给出了这种检测器。为了消除环境温度变化引起的测量误差,将四个电阻一起放在一个不锈钢壳体中,此称为热导池。整个系统置于恒温箱里。

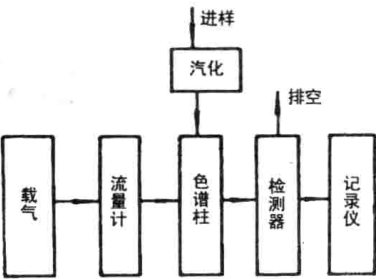


图 7-1-1 气相色谱仪
流程示意图

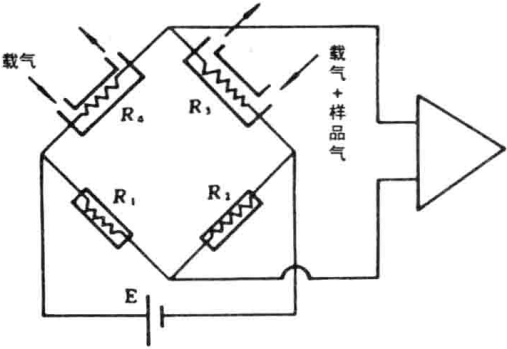


图 7-1-2 热导检测器

2. 氢火焰检测器(FID)

氢火焰检测器如图 7-1-3 所示。待分析的样品在氢-空气火焰中燃烧,变成带电的离子,这些离子在由电极 4、5 产生的高压电场中作定向运动,到达收集电极从而形成离子流,通过测定这一电流的大小,便可得知物质的浓度。

以上两种检测器在环境监测中用得十分普遍,且能满足一般监测要求,此外还有其他一些检测器,其用途见表 7-1-1。

二、使用与维护

使用与维护时应注意下列事项：

(1)这种仪器体积大,许多部件都放在恒温箱中,因此,测定前要有较长的预热时间,以使温度均匀,切不可急于求成,否则仪器不稳定,漂移大。

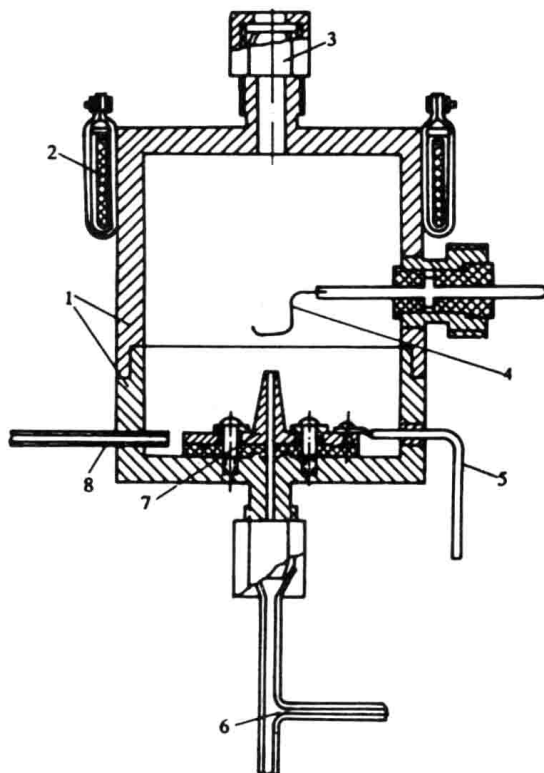


图 7-1-3 氢火焰检测器

- 1—壳体；
- 2—加热器；
- 3—燃烧产物排出口；
- 4—收集电极；
- 5—供电电极；
- 6—氢气和待测样品入口；
- 7—燃烧头；
- 8—助燃用空气入口

(2)采用热导检测器时,应先通入载气,再接通桥路电流;关机时,则相反,否则烧毁桥臂元件。所用载气种类应视分析对象而定,通常有氢、氮等,载气最好先经干燥器干燥后再通向仪器;对各管路连接处,要认真用肥皂液检漏,以确保安全。

表 7-1-1 气相色谱仪各种检测器的用途

用 途	可用的检测器	符号的意义
一般试样分析	T、T+P、F、F+P、T+F、T+F+P	T: TCD, 热导检测器
气体分析	T、H、HN、T+P、T+H+P	F: FID, 氢火焰检测器 E: ECD, 电子捕获检测器
有机微量分析	F、F+P	EC: Clean-ECD, 非接触式电子捕获检测器
微量硫、磷化合物分析	FPD	EN: nonRI-ECD, 非放射性电子捕获检测器
微量氮、磷化合物分析	FTD、FTD+P、F+FTD+P	H: HID, 氢离子化检测器
微量卤素化合物分析	E、EC、EN	HN: nonRI-HID, 非放射性氢离子化检测器 P: 程序升温
恶臭分析	F、F+FPD	FPD: 火焰光度检测器 FTD: 火焰热离子检测器

(3) 氢火焰燃烧头要用酒精或丙酮清洗。它的安装位置要正确; 点火困难时, 可适当调节空气-氢气比例。

色谱分析法是一门专门的科学, 只有很好地掌握这方面的知识, 才能熟练地运用仪器, 扩展用途。我国北京、上海、南京、重庆等地的分析仪器厂早已能大批生产这类仪器。近年来, 又从国外引进了许多新技术。

表 7-1-2 列出了气相色谱仪有关部件对仪器性能的影响,供维护、检修时参考。

表 7-1-2 气相色谱仪有关部件对各性能的影响

性能 \ 影响因素	气流	气路及连接	进样口汽化室	柱子	柱恒温箱	检测器	检测器恒温箱	放大器极化电压	记录器	连接电缆	地线	电源电压	注射器
噪 音	1	2		2	1	2	1	2		2	2	1	
本 底	1	2		2	1	2	1	2					1
线 性	1		1	1		2			1				
过 载	1		1	1		2		1					
定量重复性		1	2	1		1							2
稳 定 性	2	1			2	1	2	2		1	1	1	
漂 移	1	2		1		1	2	2					
峰形畸变			1	2									1
峰 增 宽	2		2	2		1		1	1				1
保留时间的重复性	2	2			2		2		1				

注:1. 表中数字“1”,表示偶尔因这个因素产生影响;“2”表示经常因这个因素产生影响。

2. 本表摘自北京分析仪器厂编《气相色谱法》(学习班讲义)。

第二节 离子色谱仪

离子色谱是液相色谱的一个分支,是 70 年代中期才发展起来的一门新技术,80 年代初,我国就研制出 ZIC-1 型离子色谱仪。气相色谱仪用压缩气体作流动相,将样品运载至色谱柱中进行分离;而液相色谱仪则是采用高压液体作流动相来完成这一任务的。

离子色谱的特点是检测灵敏度高,选择性好,分析速度快,不需要对样品进行复杂的预处

理,因而在环境监测、冶金、化工、医药、食品、电力等各部门得到了广泛的应用。

一、基本原理和结构

当待分析的样品由流动相(称淋洗液)运载着通过装填有离子交换树脂(即固定相)的色谱分离柱时,由于各个待测离子与离子交换树脂的亲合力不同,故随着淋洗液的流动,它们在柱子中被分离开,并按先后次序被淋洗液洗脱出,经抑制柱后,再进入检测器测量。常用的检测器是电导检测器,其原理和电导仪的相同。

图 7-1-4 给出了这种仪器的结构简图。

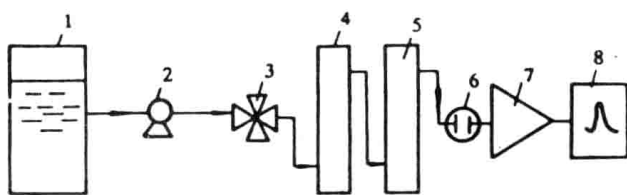


图 7-1-4 离子色谱仪结构简图

1—淋洗液储槽;2—高压泵;3—进样阀;

4—分离柱;5—抑制柱;6—电导检测器;

7—电气部件;8—记录仪

(一)分离柱

其中装填的离子交换树脂是苯乙烯/二乙烯基苯的共聚物。当样品流经树脂床时,发生离子交换。由于树脂对不同离子的亲合程度不同,因而在不同的淋洗时间内粘附在树脂上的离子也不同,这样,离子就可以依次由淋洗液洗脱出来。图 7-1-5 给出了几种阴、阳离子的分离谱线。

(二)抑制柱

抑制柱是采用电导检测器的离子色谱仪所特有的一种柱子。因为离子交换分离的淋洗液几乎都是强电解质,其电导值往往高出待测离子的电导几十倍,因而掩盖了待测离子的信号,这是不应该有的。所以在分离柱之后,增加了一根抑制柱,其内装填的树脂既能抑制淋洗液的电导,又能增加样品离子的电导(将其转变成酸或碱),从而提高仪器的信噪比。例如,分析碱金属阳离子,抑制柱中应装填 OH^- 型强碱性阴离子交换树脂,当采用硝酸作淋洗液时,则在柱中发生如下反应



第一式说明硝酸被除去,自然它的强电导作用就不存在了。第二式说明金属离子变成了它的

氢氧化物(碱),其电导增加了。再如,分析阴离子时,抑制柱中装填 H^+ 型强酸性阳离子交换树脂,当采用碳酸氢钠作淋洗液时,则在柱中发生如下反应



第一式说明高电导的淋洗液碳酸氢钠变成了低电导的碳酸;第二式说明阴离子变成了相应的酸 HX 。

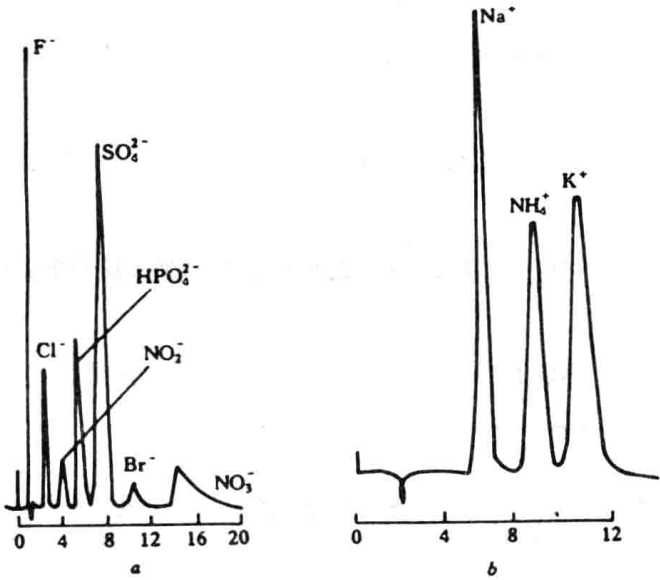


图 7-1-5 几种阴、阳离子分离谱
a—阴离子; b—阳离子

二、作用与维护

1. 标准溶液的配制

0.1% 阴离子标准溶液的配制方法列于表 7-1-3。

0.1% 阳离子标准溶液的配制方法列于表 7-1-4。

表 7-1-3 0.1% 含量的几种阴离子标准液的配制方法

离子名称	配 制 方 法
F^-	称取 2.2100gNaF,置于容量瓶中,加去离子水至 1L 溶解

续表

离子名称	配 制 方 法
Cl^-	称取 1.6484gNaCl 置于容量瓶中,加去离子水至 1L 溶解
NO_2^-	称取 1.4998gNaNO ₂ 置于容量瓶中,加去离子水至 1L 溶解
PO_4^{3-}	称取 3.7710gNa ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O 置于容量瓶中,加去离子水至 1L 溶解
Br^-	称取 1.2877gNaBr 置于容量瓶中,加去离子水至 1L 溶解
NO_3^-	称取 1.3707gNa ₂ NO ₃ 置于容量瓶中,加去离子水至 1L 溶解
SO_4^{2-}	称取 1.8142gK ₂ SO ₄ 置于容量瓶中,加去离子水至 1L 溶解

表 7-1-4 0.1%含量的几种阳离子标准溶液的配制方法

离子名称	配 制 方 法
Na^+	称取 2.5420gNaCl,置于容量瓶中,加去离子水至 1L 溶解
NH_4^+	称取 2.9654gNH ₄ Cl,置于容量瓶中,加去离子水至 1L 溶解
K^+	称取 1.9067gKCl,置于容量瓶中,加去离子水至 1L 溶解
Ca^{2+}	称取 3.6681gCaCl ₂ · 2H ₂ O,置于容量瓶中,加去离子水至 1L 溶解
Mg^{2+}	称取 8.3632gMgCl ₂ · 6H ₂ O,置于容量瓶中,加去离子水至 1L 溶解

以上所用试剂均为优级纯的;去离子水的电导值应小于 $5\mu\text{S}/\text{cm}$, 不得含有粒度大于 $0.2\mu\text{m}$ 的颗粒物。

2. 注意事项

注意事项如下:

- (1)安装仪器的实验室温度为 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$, 一天内室温不得有明显变化。
- (2)样品中含有悬浮物及大量有机物时应进行过滤。
- (3)流路中不得有气泡,操作时应特别加以注意。
- (4)抑制柱再生后,应立即用大量去离子水将酸洗净。
- (5)淋洗液的浓度,视样品中离子的化合价而定,化合价高,淋洗液浓度相应要高,分析一价的离子,可用很稀的淋洗液。

表 7-1-5 列出了仪器常见故障及其排除方法。

表 7-1-5 离子色谱仪常见故障及排除方法

常见故障	可 能 原 因	排 除 方 法
分辨率降低	树脂交换容量丧失 淋洗液浓度不对 样品浓度过高	先用标准溶液检验,确认为树脂容量降低后,可予以再生或更换 重新配制;调整电导池常数 稀释样品
保留时间短	淋洗液浓度高 流动速度太快 液体泄漏、树脂泄漏或 树脂容量降低	稀释淋洗液 降低流动速度 检查出泄漏处,拧紧各连接处或再生树脂
干扰大	淋洗液浓度高 流动速度太快 柱子长度不正确 干扰物含量高	稀释淋洗液 降低流动速度 更换柱子 必须进行预处理
重复性差	进样不准 注射孔渗漏 环境温度影响	重新进样 重新上紧注射口接头 关上实验室门窗

续表

常见故障	可 能 原 因	排 除 方 法
基线不稳定	系统不平衡 淋洗液中有杂质 电导池堵塞 淋洗液不平衡 柱体污染	关掉分离柱,打开抑制柱,降低流速,过几分钟后再将流速调至正常值 滤去杂质或更换 清洗电导池 关闭实验室门窗,保持室温恒定 清洗

第三节 原子吸收分光光度计

原子吸收分光光度计用于分析金属和半金属元素。目前已能分析 60 余种元素。这种仪器在环境监测部门用得十分普遍。

一、基本原理和结构

气态的自由原子能够吸收同种原子受激后发射出来的某些光谱辐射,这一现象称为原子吸收。如果将含有被测元素的样品,用适当的方法(如火焰)转变为原子蒸气(成为气态的自由原子),再让由这种元素受激后产生的特定波长光束通过,由于吸收的结果,光强减弱,其减弱的程度与被测元素含量有关,且遵循比尔定律,这就是原子吸收分光光度计的工作原理。在此,我们将这一定律记为

I_v = I_{0v}e^{-k_v}

式中 I_{0v}——频率为 v 的光源辐射的光强度;

I_v——相应的透射光强度;

K_v——相应的原子蒸气的吸收系数;

l——火焰长度或厚度。

在一台具体的仪器中,k_v、l、I_{0v}都是常数,透过的光强 I_v只与被测物质的浓度有关。

这种仪器品种很多,但结构大体相同,现以北京分析仪器厂生产的 GFU-201 型双光束原子吸收分光光度计为例进行说明(图 7-1-6),它主要由以下部分组成。

(一)空心阴极灯

空心阴极灯(图 7-1-7)是仪器的光源,由它发出供待测元素吸收的特征光谱线。阳极是钨棒,阴极呈空心圆柱形,用与被测元素相同的材料制成,它们一起封装在一个玻璃管内,管中充有惰性气体,管端为石英窗。当电极加上几百伏的高压后,气体电离成离子,这些离子不断地轰击阴极,使阴极的自由原子飞溅出来,它们又与气体离子相撞,被激发到激发态,但这是个不稳定的状态。因此,它们将很快回到基态,发射出特征辐射光束。

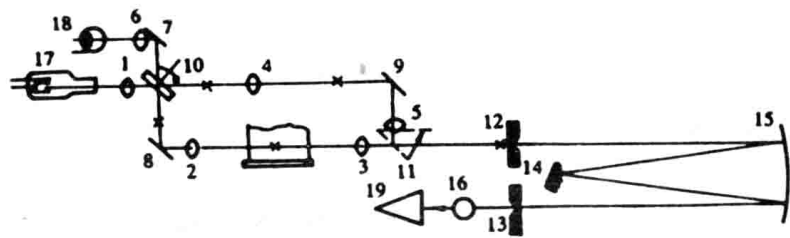


图 7-1-6 GFU-201 型原子吸收分光光度计
(图中“×”代表成像点)

1,2,3,4,5,6—石英透镜;7,8,9—反射镜;10—切光器;
11—可转动半透半反射镜;12,13—入射与出射狭缝;14—平面
衍射光栅;15—准直镜;16—光电倍增管;17—元素灯;18—氙
灯;19—电气部件



图 7-1-7 空心阴极灯

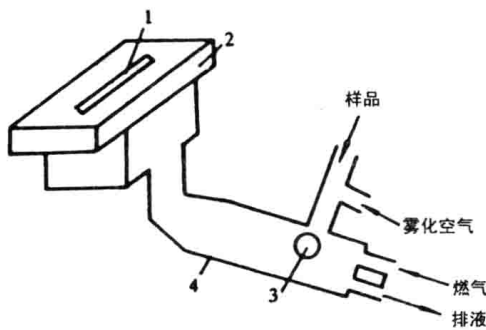


图 7-1-8 火焰原子化器

1—燃烧狭缝;2—燃烧器;3—撞击球;
4—雾化器

(二)原子化器

原子化器的作用是将被分析的样品变成原子蒸气,从而在这种状态下吸收空心阴极灯发出的辐射。它有两种型式:

(1)火焰原子化器(图 7-1-8),它由雾化器和燃烧器两部分组成。雾化器包括毛细管、喷嘴和撞击球。测量时,将毛细管插入待测溶液,雾化空气造成负压,吸入样品溶液,这些溶液与撞击球相遇,变成均匀的雾状细流进入燃烧器。燃料气可用乙炔或氧化亚氮(笑气)。燃烧器用不锈钢或工业纯钛制成,上面有一条狭缝,火焰即在此产生。

(2)无焰原子化器(石墨原子化器),无焰原子化器如图 7-1-9 所示。用低压、大电流(几百安培)加热电阻仅为零点几欧姆的石墨管,在这种近似于短路的情况下,石墨管可产生高达 3000°C 的高温,使待测元素变成原子状态,石墨管周围通有氩气或氮气,以保护它不被氧化。另外,为防止石墨管壳体(石墨炉)温度过高,通入自来水冷却。一旦水源中断,则炉温升高,安装在炉中的接点温度计接通,保护电路工作,石墨管加热电源切断,加热停止。

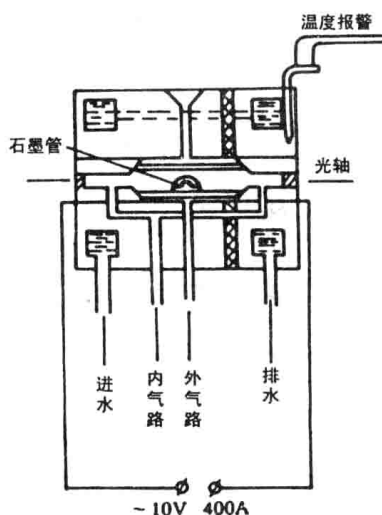


图 7-1-9 无焰原子化器
(石墨原子化器)

(三)光学系统

元素灯 17 发出的脉冲光,经透镜 1 照射在切光器 10 上,把光束依时间先后分成工作光束和参比光束。工作光束经反射镜 8、透镜 2 成像在原子化器中心位置,再经透镜 3 与可动的半透半反镜 11 成像在单色器的入射狭缝 12 上,以后经准直镜 15,光栅 14 分光后再经出射狭缝 13 而由光电倍增管 16 接收。参比光束经透镜 4、反射镜 9、透镜 5 照射到半透半反镜 11 上,由镜面上的麻点反射面反射后再进入单色器,仍由光电倍增管 16 接收。当采用背景校正时,氘灯 18 发出的光经透镜 6、反射镜 7、切光器 10、反射镜 8、透镜 2 仍成像在原子化器中心,然后进

入单色器。此时,为避免光能损失,镜 11 自动地转到光路之外,呈水平位置。

(四)电气系统

这种仪器电路复杂,种类多,图 7-1-10 为其方框图。光电倍增管由高压供电,电压连续可调,最大可达 1000V。

来自元素灯的特征光束被原子蒸气吸收后,到达光电倍增管。

在此,将光能变成电能。

由于光电倍增管的内阻高,且它接收到的是脉冲信号,故要进行阻抗变换和检波,方能进行直流放大。

在第二章第七节介绍油分浓度计电路时已说明过,比尔定律给出的是对数关系,为了直接用数字显示浓度,故要将对数信号变成线性信号,所以采用了对数变换电路,然后将模拟量变成数字量后再至数字表。

元素灯采用脉冲方波供电,以提高元素灯的发射效率。石墨管供电采用可控硅调压线路。



图 7-1-10 原子吸收分光光度计电气方框图

二、使用与维护

使用与维护时应注意如下事项:

(1)本仪器的使用场所必须有排风装置,图 7-1-11 所列示例,可供参考。

(2)所用的各种气瓶和空压机最好放在室外,用钢管连在室内仪器上,以确保安全。所有易燃气体必须后开、先关。

(3)元素灯的石英端窗必须清洁、干燥,如有污物,可按体积比配制 1:1 酒精-乙醚混合液清洗。

燃烧器的内层火焰必须整齐,如有缺陷,系燃烧狭缝有颗粒状污物,应用刀片刮去;每次测定完一个试样,须通入蒸馏水空烧 30~60s,以保证测量准确可靠。

(4)使用石墨炉分析时,要在先通水、通保护气体后再接通电源。干燥、灰化、原子化各步所需时间,应预先设定好,不宜在分析过程中变化,以免损坏电路。

表 7-1-6 列出了各种元素的吸收波长和分析时应采用的火焰。表 7-1-7 列出了仪器常见故障及其排除方法。