

• 监测技术 •

# 水质监测中存在的若干技术问题

齐文启, 吴怀民, 孙宗光

(中国环境监测总站, 北京 100029)

**摘要:** 在全国持证上岗、计量认证、实验室现场考核和《亚洲地区实验室精度管理手册》编制过程及监测质量调查的基础上, 发现我国部分环境监测站在水质监测的实际操作、试样前处理、监测分析方法选择及数据分析等方面尚存在一些技术问题。在分析这些问题的同时, 提出了解决办法和完善我国质量保证指标体系的建议。

**关键词:** 技术问题; 水质监测; 质量保证/质量控制

中图分类号: X 853

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2001)06-0021-05

## Some Technical Problems in Environmental Monitoring Operation

QI Wen-qi, WU Huai-min, SUN Zong-guang

(China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100029, China)

**Abstract:** On the basis of qualifying examination for professional practice and measurement certification and compilation of precision management handbook of Asian lab, many technical problems in some environmental monitoring stations are found in the process of experiment, sample preparation, measurement method choose and data analysis. These problems are discussed in this paper and some suggestions on index system of QA/QC (Quality Assurance/Quality Control) are also advised.

**Key words:** Technical problem; Water monitoring; QA/QC

环境监测数据的质量, 会直接影响到各级政府的决策。早在七八十年代, 我国就十分重视监测数据的质量问题, 制定了许多相关 QA/QC 的技术规定。20 世纪 90 年代中期以来, 随着环境监测技术的发展和市场经济的影响, QA/QC 在相当一部分环境监测站未能得到很好执行, 这里就计量认证、持证上岗和质控考核中发现的一些影响数据质量的技术问题谈谈粗浅的看法。

### 1 操作技术

在持证上岗和计量认证考核中, 有些分析人员存在着如何操作, 为什么要这样操作等问题, 也就是说, 对所规定的操作还未能深入理解。例如:

(1) 用镜头纸擦拭比色皿, 而不是用滤纸边缘。这是由于不知镜头纸不能吸水, 且越擦拭越不干净。

(2) 用吸管移取试液, 片面追求停靠承接液瓶壁的时间是 3 s、5 s。须知停留时间的长短是以准确放出管中试液为依据, 停靠时间与放液速度密切相关。

(3) 在环境监测中, 一般使用的滴定操作有 4 种, 即氧化-还原滴定(COD、BOD<sub>5</sub> 等)、中和滴定(酸碱度)、络合滴定(总硬度)和沉淀滴定( $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ )。前两种易受空气中 O<sub>2</sub> 或 CO<sub>2</sub> 影响, 在摇动锥形瓶时不能有明显的迸溅, 否则会影响测定结果。

(4) 在加热回流操作中, 不看冷却水管是否扭曲, 也不管冷却水温度, 从而造成可挥发性有机污染物的损失, 导致(如 COD)测定结果偏低。

(5) 新的分光光度计在使用前不作波长校正, 使用较长时间后亦不作波长校验, 亦不考虑比色皿的成套性。显色后就立即测量, 往往络合物显色反应尚未达到平衡, 致使测量结果产生误差。

(6) 在火焰原子吸收测定时, 不知道通过火焰颜色观察火焰的性质, 它是中性、还原性还是氧化

收稿日期: 2001-04-27; 修订日期: 2001-08-05

作者简介: 齐文启(1946-), 男, 河北保定人, 博士, 研究员, 已发表研究论文 200 余篇。

性。只知按方法规定调节  $C_2H_2$  和空气流量比, 却不知不同仪器的标度会有所不同, 在测量 Al、Cr 等易形成耐高温氧化物的元素时, 往往造成偏差。

(7) 在石墨炉原子吸收测定时, 不管试样基体成分如何, 也不考虑仪器的扣除背景能力, 便按操作手册规定, 使用干燥、灰化、原子化和清除程序, 这样往往会造成测量结果偏高或偏低。标准溶液系列一般不含基体成分, 当样品中基体背景超出仪器扣除背景能力时, 会导致结果偏高; 当待测元素与共存成分(如  $Cl^-$ 、 $NH_4^+$  等)形成易挥发化合物, 或待测成分本身易挥发时, 会导致测量结果偏低。

(8) 在 GC 法测量有机污染物时, 不将新色谱柱进行老化, 亦不知道测哪些化合物应选择哪种色谱柱和检测器, 甚至就连载气流量(压力)的变化会影响保留时间这一基本概念都不知用于实际操作之中, 等等。

## 2 监测方法

监测理论是重要的, 但要结合实际, 在解决工作中的问题时才能发挥作用。

例如: AgDDC 法测  $As$ , 为何 GB 7485-89 规定在 530 nm 处测量? 而《水和废水监测分析方法(第 3 版)》却要求在 510 nm 处测量? 测定汞为何用 253.7 nm 往往结果偏高, 受哪些因素影响? 原子吸收法测定铅的 217.0 nm 线和 283.3 nm 线的特征质量分别为 0.20 mg/L 和 0.50 mg/L, 而为什么标准方法都规定使用 283.3 nm 线? 在什么情况下可使用 217.0 nm 线等。这些都存在着理论和实际相结合的问题, 如果监测技术人员只会按照颁布的监测方法来测量数据, 不多问几个为什么, 直到出现了错误数据还不知道问题出在什么地方。

### 2.1 关于油的监测

将“石油类”和“水中油”定义为油类, 即为矿物油和动植物油的总称, 也就是在  $pH \leq 2$  (HCl 介质) 能够被  $CCl_4$  提取且对  $2930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2960\text{ cm}^{-1}$  和  $3030\text{ cm}^{-1}$  有吸收的物质。

#### 2.1.1 采样

原规定: 只测定水中乳化状态和溶解性油时, 要避开漂浮在水表面的油膜。一般在水表面以下 20 cm~50 cm 处取水样(GB/T 16488-1996)。若要连同油膜一起采集, 要注意水的深度、油膜厚度及覆盖面积。

所谓溶解态油是受了“水中油”的影响, 我国地

表水环境质量标准并未将浮油、乳化油和溶解态油作区别规定。在 GHZB 1-1999《地表水环境质量标准》中, 只规定了 I 类~V 类水质的石油类标准, 未将水中 3 种存在状态的油分开对待。

环境监测的任务之一是把握污染现状, 浮油对环境的污染更大。因此, 在所设点位采样时建议如下进行:

地表水采样前先用 10 mm 的网眼破坏可能存在的油膜, 用直立式采水器把玻璃材质容器安装在采水器支架中, 将其放到 50 mm 深度, 边采水边以一定速度向上提升, 在到达水面时剩余适当空间。

污染源采样时, 应在测流堰下方混合区采集表层至 50 mm 处的水柱状试样。没安装测流堰的单位, 应在废水排口处设置水跃, 在水跃处采样(定容采样)。

#### 2.1.2 样品保存与制备

水样要加入 HCl, 使  $pH \leq 2$ 。一个容器采集的全部水样只能用于 1 次测定。首先将水样倒入萃取器中, 用一定量的萃取剂( $CCl_4$ ) 分 2 次洗涤采样瓶, 合并于水样中, 用该萃取剂进行萃取。

#### 2.1.3 测量方法

##### 2.1.3.1 废水

首选重量法, 当油类含量小于 10 mg/L (增大取样量可测定 6 mg/L 的水样) 时, 可使用红外分光法或非分散红外法; 油类含量超过 10 mg/L 时, 亦可用  $CCl_4$  将萃取液适当稀释后再用红外法测定(注意扣除试剂空白)。

非分散红外法比较适合测量固定污染源水样, 且操作简便、快速。目前我国已有不少环境监测站配置了这类仪器, 在使用时要注意油类的成分, 其组成不同会给测量结果带来较大的误差。有条件的单位可在测定同一样品时与红外分光法对照, 找出相关系数, 计算处理结果。

##### 2.1.3.2 地表水

红外分光法是一个准确可靠的方法, 测定波长分别为  $2930\text{ cm}^{-1}$  (- $CH_2$ - 基团中 C-H 键的伸缩振动)、 $2960\text{ cm}^{-1}$  (- $CH_3$  基团中 C-H 键的伸缩振动)、 $3030\text{ cm}^{-1}$  (芳烃中 C-H 键的伸缩振动) 波数处的吸光值  $A_{2930}$ 、 $A_{2960}$ 、 $A_{3030}$ , 通过解联立方程计算出结果。该方法的标准油是用化学试剂配制。先用  $CCl_4$  萃取水样中的油类, 测定总油; 再将萃取液经硅酸镁柱吸附, 除去动、植物油等极性物质, 测定矿物油; 总萃取物(油类)与矿物油的

差是动植物油量的。

测定注意事项:

- (1) 低沸点油类在 20 °C 以下操作。
- (2) 萃取时若发生乳化, 可加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  破乳。
- (3)  $\text{CCl}_4$  层变黄会有影响, 要用滤纸过滤脱色。

(4) 刚购置的硅酸镁往往呈粉末状, 需在 500 °C~ 700 °C 下活化 2 h, 并生成颗粒状才能使用(详见 GB/T 16488-1996)。

## 2.2 COD

(1) 加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的量, 在测定水样体系中应是 9 mol/L, 否则回流加热温度会发生变化。

(2) 回流加热温度影响氧化效率和测定结果, 准确的温度应是 146 °C; 如果回流管中的白色蒸气达到冷凝管的顶端, 易挥发的有机物会蒸发损失, 使测定结果偏低, 此时可降低电炉温度或加大冷凝水流量, 用手摸冷凝水时不能有温热感。

(3) 不能用去离子水配制溶液和稀释样品, 此水中有机物较多, COD 可高达 10 mg/L 以上, 要使用新鲜蒸馏水, 并扣除空白。

(4) 测定结果一般只保留整数位。

(5) 对用一样品测 COD 和高锰酸盐指数所得的结果不同。两者反应条件不同(COD: 9 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、146 °C、回流 2 h、电极电位 1.55 V; 高锰酸盐指数: 0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、97 °C、0.5 h, 电极电位 1.45 V), 对有机物的氧化效率也不同。

## 2.3 总氮

碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定总氮, 是通过  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  在 120 °C~ 124 °C 消解, 使水样中的亚硝氮、氨氮及各种有机含氮化合物都转化为  $\text{NO}_3^-$  后, 再进行测定,  $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  及某些不能被分解的有机物会干扰测定。

(1) 实验室环境中常存在氨, 在测定前要制备无氨水, 以酸化蒸馏法(1 L 水中加 0.1 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 最好。

(2)  $\text{NO}_3^-$  标液:  $\text{KNO}_3$  应在(105 ± 5) °C 下, 烘干 3 h~ 4 h, 用棕色瓶储存, 加入  $\text{CHCl}_3$  2 mL ( $\text{NO}_3^-$  是富营养盐, 加  $\text{CHCl}_3$  可灭菌, 防止菌类增殖)。

(3) 水样消解可用压力锅, 在顶压阀冒气后再加热 0.5 h, 试管需有磨口塞, 并旋转 180°, 检查是否漏液, 扎紧, 以防止塞子弹出造成试液损失。

(4) 水样中有机物在 275 nm 波长处有强烈吸

收, 而  $\text{NO}_3^-$  吸收很弱,  $A_{220} - 2A_{275}$  即为试样中  $\text{NO}_3^-$  吸收值(注意扣除空白值)。

(5) 水样经氧化处理后测定总氮, 实际上是测定  $\text{NO}_3^-$ , 如有离子色谱仪, 便可避免  $\text{SO}_4^{2-}$  的干扰。若用离子色谱法或用离子选择电极法测定, 应注意这两种方法的检测限与紫外法不同。

## 2.4 总磷

水样经中性  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (或  $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ ) 消解, 将各种有机、无机含磷化合物氧化为正磷酸盐, 采用钼酸铵分光光度法测定, 这就是我国研究较多的铈-钼-抗杂多酸法。

(1) 抗坏血酸不稳定, 须每天配制, 曾有人建议加入 EDTA-甲酸可保存 3 个月, 但空白较高, 还是以当天配制为好。

(2) 显色条件为 0.41 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、1 g/L 钼酸铵、0.9 g/L 抗坏血酸和 0.02 g/L 酒石酸锑氧钾; 或 0.36 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与 0.75 g/L 钼酸铵, 两种条件均可使用, 但必须做到标准系列和试样一致。

(3)  $\text{As}^{5+}$ 、Nb、Ta、Zr、Ti、Si 都能同钼酸铵生成杂多酸, 干扰磷的测定, 在测定实际试样时必须考虑这些干扰因素。

(4) 若空白偏高, 则显色剂要提纯, 在显色前将钼酸铵、酒石酸锑氧钾、硫酸和抗坏血酸按方法规定的比例混合, 用甲基异戊酮萃取 2~3 次即可。

(5) 该方法显色体系的最大吸收波长为 880 nm, 常用 700 nm, 此两者均可使用, 但在监测报告中要注明所选用波长。

(6) 有的  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  试剂中含有含磷化合物或含氮化合物的量高达 0.02%~0.05%, 在测定总氮和总磷时必须扣除空白。

## 2.5 六价铬

### 2.5.1 二苯碳酰二肼分光光度法

显色剂不稳定, 注意要避光保存; 试剂空白较高, 一定要扣除空白, 否则会得出错误结果。

在测定成分复杂的工业废水中  $\text{Cr}^{6+}$  时, 用碱性乙酸锌沉淀分离  $\text{Cr}^{3+}$ , 此时  $\text{Cr}^{6+}$  的回收率却很低, 发现  $\text{Cr}^{6+}$  亦被沉淀吸附。此方法对于质控考核十分有效, 但在测定实际废水时建议使用下面方法。

### 2.5.2 APDC-MIBK 或 DDTc-MIBK 萃取火焰原子吸收法

$\text{Cr}^{6+}$  在 pH 2.8~3.5 范围内与 APDC 或 DDTc 形成螯合物, 用 MIBK 萃取( $\text{Cr}^{3+}$  不被萃取), 将此 MIBK 喷入火焰测定 Cr(即  $\text{Cr}^{6+}$ )。

工作曲线和试样必须同时萃取、测定,以避免萃取效率不同而引入误差。

### 2.5.3 差示脉冲极谱法

在滴汞电极上  $\text{Cr}^{6+}$  还原成  $\text{Cr}^{3+}$ 。以  $0.125 \text{ mol/L NH}_4\text{OH} - 0.125 \text{ mol/L NH}_4\text{Cl}$  作支持电解质,此时  $\text{Cr}^{6+}$  还原峰电位为  $-0.250 \text{ V}$ (对  $\text{Ag}-\text{AgCl}$ )。采用标准加入法定量  $\text{Cr}^{6+}$ 。

### 2.5.4 离子色谱法(美国1995年颁布的新方法)

离子色谱主要是作  $\text{Cr}^{6+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  的分离,工作条件如下:

前置柱 NG1; 分离柱 AS7; 洗脱液  $250 \text{ mmol/L (NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $100 \text{ mol/L NH}_4\text{OH}$ ; 洗脱液流量  $1.5 \text{ mL/min}$ ; 后置柱  $2 \text{ mmol/L}$  二苯碳酰二肼,  $1\%$  甲醇,  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ ; 后置柱流量  $0.5 \text{ mL/min}$ ; 检测器可见光区  $530 \text{ nm}$ ; 保留时间  $3.8 \text{ min}$ 。

## 2.6 总汞(详见本刊2001年第4期)

### 2.6.1 冷原子吸收法

汞测定中存在的主要问题是空白较高,检测限居高不下,难以满足地表水环境质量标准需要。其主要原因是实验室环境,使用器皿和试剂沾污,仪器本身不稳定,或干燥剂干燥效果不好等。

一般冷蒸气测汞仪(指单光束)至少须预热  $4 \text{ h}$  以上才能达到稳定;使用器皿要用热的  $7.5 \text{ mol/L HNO}_3$  浸泡(在通风橱内);试剂空白可用萃取法(双硫脲- $\text{CCl}_4$ )或巯基棉纤维管吸附法消除(详见 GB 9468-89),即使如此,仍需注意扣除空白。

测量前应检查气路干燥管中的硅胶是否保持蓝色,汞吸收测量池是否干燥。

#### 2.6.1.1 一般影响测定结果的因素

(1)干燥效果的影响:若干燥管中的干燥剂失效并未及时更换,将使反应瓶中产生的汞蒸气和水汽一起进入吸收池,水汽对  $253.7 \text{ nm}$  线亦有吸收,使测量结果偏高。

(2)载气流量的影响:当采用抽气或吹气鼓泡法进样时,载气流量太大,会稀释进入吸收池内汞蒸气的浓度;流量过小,又会减缓气化速度,流量应保持恒定。

(3)温度的影响:温度会影响汞蒸气从溶液中的挥发速度,不同温度下绘制的校准曲线斜率会有

所不同。尤其在南方的冬天,若没有采暖,要切实注意室温不可低于  $10^\circ\text{C}$ 。

(4)反应瓶体积和液液比的影响:应根据试样的体积选择合适的反应瓶(如  $50 \text{ mL}$ 、 $100 \text{ mL}$  等),还要选择灵敏度最佳的气液比,且制作校准曲线和测定试样时必须使用同样体积的反应瓶。

(5)吹气管与反应瓶:吹气管末端是莲蓬形有小孔的玻璃球,与反应瓶底部的距离控制在  $0.5 \text{ cm} \sim 1.0 \text{ cm}$ ;圆形反应瓶底比平底好,倒锥形最佳。

#### 2.6.1.2 常见的误差来源和消除方法

(1)试样中的共存成分:不饱和芳香族等有机物、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{NO}_x$  和水蒸气等都吸收  $253.7 \text{ nm}$  线,使测量结果偏高;试液中存在  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  以及其他络合剂,都能与  $\text{Hg}^{2+}$  络合,会使结果偏低;可通过试样的消解处理加以除去。

(2)试样处理:试样消解过程中若使用  $\text{HNO}_3$ ,分解生成的  $\text{NO}_x$  影响测定,可加水或加少量  $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  煮沸去除;亦可加  $\text{KMnO}_4$  氧化、加尿素分解  $\text{NO}_x$  或放置过夜等方法去除。

过量的  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{MnO}_2$  会吸附汞,测定前须加盐酸羟胺,在其还原反应中所产生的氯,亦吸收  $253.7 \text{ nm}$  线,它必须静置至氯逸出后,再进行测定。

(3)汞吸附:汞容易被吸附在仪器内壁和导气管内壁,连接导管宜用塑料管而不能用橡胶管;所使用的器皿应充分洗涤,尤其当反应瓶内壁及吹气管末端的莲蓬头上沾有少量白色  $\text{Sn(OH)}_2$  时,会吸附汞导致产生负误差。

(4)试剂的净化:所使用的试剂如高锰酸钾、盐酸羟胺、蒸馏水等往往含有痕量汞,致使空白偏高,应对其净化,否则会引入误差。

(5)汞标准溶液的保存:  $0.1 \text{ mg/L}$  汞标准溶液应配制于  $1 \text{ mol/L HNO}_3 - 0.5 \text{ g/L K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液中,置于室温阴凉处可稳定3个月左右。低浓度标准工作液现用现配。

### 2.6.2 原子荧光法

我国对氢化物发生原子荧光法仪器的开发研制及其在分析中的应用均处在世界前列。该方法测定汞的性能见表1:

表1 原子荧光法测汞性能

	线性范围	检测限 $\rho/(g \cdot mL^{-1})$	相对标准差 / %
冷原子荧光法	$0.0001 \text{ mg/L} \sim 0.1 \text{ mg/L}$	$1.6 \times 10^{-11}$	1.5
加热原子荧光法	$0.05 \text{ ng} \sim 100 \text{ ng}$	$9.8 \times 10^{-12}$	1.7

## 2.7 总砷

### 2.7.1 二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法 (AgDDC 法)

#### (1) 关于测定波长

GB 7485-89 规定在 530 nm 波长处测量,《水和废水监测分析方法(第 3 版)》是在 510 nm。它所测定的是  $AsH_3$  与 AgDDC 反应的产物红色胶态银,当胶态银粒子半径在 25 nm~35 nm 时呈红色,并与吹气速度密切相关,其在 510 nm~540 nm 处有最大吸收,因此,以 530 nm 为宜。

#### (2) 影响测定的因素

氯化亚锡用量、酸度、碘化钾用量、 $As^{5+}$  还原为  $As^{3+}$  所需时间、无砷锌粒颗粒的大小与用量等均影响测定。其中以  $SnCl_2$  用量、酸度和  $AsH_3$  逸出速度的影响最为显著。

(3) AgDDC-三乙醇胺-氯仿吸收液柱至少要达到 10 mm,且发生  $AsH_3$  的反应要缓和,便于完全吸收。

(4) 比色时以氯仿为参比,作空白试验(以纯水代替试样),扣除试剂空白。

(5) Sb、Bi、Te 等是易生成氢化物的元素,当 Cr、Co、Cu、Ni、Hg、Ag 及 Pt 浓度高于 5 mg/L 时都干扰 As 的测定。原子荧光法这类干扰相对较小。

### 2.7.2 原子荧光法

原子荧光法测 As 与 AgDDC 光度法中将  $As^{5+}$  还原为  $As^{3+}$ ,且以  $AsH_3$  形式逸出的过程相似,只是这里以  $NaBH_4$  作为还原剂。在水样预处理时常用 50 g/L 硫脲和 50 g/L 抗坏血酸预先将  $As^{5+}$  还原为  $As^{3+}$ ,在室温低于 15 °C 时,反应至少需 40 min。

此法测 As 灵敏度很高,测定低含量 As 时,要检查酸的空白,宜使用优级纯 HCl 或  $HNO_3$ 。

## 2.8 Pb、Cd

### 2.8.1 火焰原子吸收法

注意仪器条件的选择,如:灯电流、通带宽度、增益、测定波长、吸收高度(燃烧器高度)、火焰类型等。在测定前后都要校正仪器零点。

### 2.8.2 石墨炉原子吸收法

除上述的一些测定条件外,还要注意干燥、灰化、原子化和清除温度与时间的选择,干燥和灰化温度以低温和较长时间为宜。

一定要用热解石墨管,加热空烧至空白最低,以确保测定精度和良好的检测限。

## 3 仪器的调整

### 3.1 紫外-可见分光光度计

如果仪器长期闲置未用,或放置位置作了移动等,均需进行校正,主要校正内容如下:

#### (1) 波长校正

旧型号仪器可用低压汞灯校正 253.68 nm、365.01 nm、435.88 nm 和 546.07 nm 线,或用 Pt-Nd 滤光片校正;新型号仪器都有自动校正功能,可用此功能进行校正。

#### (2) 吸光值校正

用 0.030 g/L  $K_2Cr_2O_7$  溶液(含 KOH 0.05 mol/L),10 mm 液池,1 nm 谱带宽度校正,见表 2。

表 2 0.030 g/L 碱性  $K_2Cr_2O_7$  标液吸光值(25°C)

波长 $\lambda$ /nm	吸光值	透光率 /%
220	0.446	35.8
260	0.633	23.3
300	0.149	70.9
340	0.316	48.3
380	0.932	11.7
420	0.124	75.1
500	0.000	100

(3) 检查比色皿室的外盖是否密合,100% 遮光。

#### (4) 比色皿校正和选择

测定波长在 370 nm 以上,用玻璃或石英比色皿;370 nm 以下必须用石英比色皿。

选用 10 mm、20 mm 或 30 mm 的比色皿,应使测定溶液的吸光值在 0.1~0.7 为宜,以 0.434(透光率为 36.8%)测定误差最小。品质不好的比色皿有方向性,其成套性也不好。同一比色皿测定同一溶液的吸光值之差应小于 0.005,否则不能使用。

(5) 仪器连续使用 3 h 后,光源产生的热量会使测量产生误差,要切实注意。

(6) 影响分光光度法测量线性关系的诸条件,要注意克服。

(7) 要经常绘制工作曲线,若工作中确有困难,应至少用两个标准溶液校正斜率。

### 3.2 原子吸收分光光度计

#### (1) 火焰状态

测定 Pb、Cd 应使用中性火焰。富燃型火焰空白高且不稳定,若用贫燃火焰测 Pb,灵敏度低。

#### (2) 雾化效率

在更换吸液管时往往会导致喷雾器的同心圆错位,影响雾化效率。如发现灵敏度(下转第 34 页)

# 离子选择电极法测定水中氟化物的注意事项

穆会玲, 罗长林

(三钢集团公司安环处环境监测站, 福建 三明 365000)

中图分类号: O 657.15

文献标识码: C

文章编号: 1006-2009(2001)06-0034-01

离子选择电极法测定水中氟化物应注意的事项。

减少误差, 还可减少响应时间, 提高测试速度。

## 1 空白电位值

电极在使用前必须在  $10^{-3}$  mol/L NaF 溶液中浸泡 1 h~2 h 进行活化, 再用去离子水反复清洗, 直至空白电位值达 +270 mV 左右。氟电极使用一段时间后就很难达到 +270 mV 空白电位值, 这是由于电极头部敏感部分受到油类污染所致, 采用酒精浸泡再用现制的去离子水洗涤处理, 可使空白电位值恢复到 +270 mV 左右。

这里还要注意清洗电极和绘制校准曲线以及样品测量时应使用同一种水质的去离子水, 避免因水质不同所引起的测量误差。

## 2 温度

温度对测量结果的影响很大, 当温度相差  $10^{\circ}\text{C}$  时, 所测电位相差约 2 mV。测量时试液和绘制校准曲线的温度应相同, 温差不得超过  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

## 3 测量顺序

测量时应先测低浓度后测高浓度, 这样不仅可

## 4 响应时间

开始测量第 1 个浓度, 它一般是该方法的最低检测浓度, 响应时间要长一些约 5 min, 以后从低浓度到高浓度测标液或样品, 响应时间不到 2 min 就可读出稳定电位值。如受样品中干扰物的影响, 响应时间要稍长一些。另外, 搅拌速度也影响响应时间及电位值, 搅拌速度越快, 响应时间越短, 但搅拌速度过快, 水中易形成旋涡, 电极表面也易形成气泡, 影响所测的电位。所以, 搅拌速度不宜过快, 应使搅拌子刚好转动为佳。

## 5 线性关系

当温度在  $20^{\circ}\text{C}$ ~ $25^{\circ}\text{C}$  之间时, 校准曲线斜率在  $(58 \pm 2)$  mV 范围内, 线性关系良好, 所测样品的浓度也应在校准曲线线性范围内, 这样才能取得准确可靠的监测数据。

收稿日期: 2001-06-28; 修订日期: 2001-09-28

作者简介: 穆会玲(1970-), 女, 福建三明人, 助理工程师, 大专, 曾发表论文 1 篇。

(上接第 25 页) 下降, 或测定值波动较大, 需进行检查。

(3) 一般校正曲线和测定溶液的吸光值在 0.1~0.5 之间为宜(仪器型号不同也有差异), 否则线性关系较差。

(4) 空心阴极灯灯电流和增益要一并来选择, 灯电流过高谱线变宽, 过低则信号较小; 增益过高噪声较大, 过低暗电流增加。两者要相互匹配。

(5) 测定 Pb、Cd 的灵敏度检查见表 2。

表 2 火焰法测定 Pb、Cd 灵敏度检查

元素	波长 $\lambda/\text{nm}$	通带宽度 $l/\text{nm}$	试液浓度 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
Pb	283.3	0.7	9.0
	217.0	0.7	4.0
Cd	228.8	0.7	0.15

用以上条件测 Pb 或测 Cd 时, 吸光值应超过 0.2, 否则仪器没达到最佳状态, 或者选择的测试条

件不好, 应重新调整。

(6) 如果灵敏度降低, 除选择条件不当外, 可能还有以下几种原因:

- ① 燃烧器与空心阴极灯光束不平行。
- ② 空心阴极灯光束没全部通过火焰。
- ③ 测定高盐度试液造成了雾化器堵塞。
- ④ 燃烧器两侧的透镜受到沾污。

(7) 测定空白高, 是燃烧器或喷雾器有了沾污, 应进行清洗。

(8) 火焰出现锯齿形是燃烧器缝隙沉积了盐类, 应轻轻刮去, 并清洗数次。

(9) 测定 Pb 的最灵敏线是 217.0 nm, 而常使用 283.3 nm 线, 这主要是封入空心阴极灯中的 Ar, 在 217.1 nm 处有 Ar II 线发射。此外, 217.0 nm 线容易受到光散射及背景吸收的影响。

(未完待续)