

1.49、1.40、1.48、1.39、1.40 及 1.49mg/L, CV 为 3.1%。

3. 回收率试验 分别取水样 6 份, 加入不同浓度的氟标准液, 按本法测定回收率(见表 2)。

表 2 水中加入氟标准的回收率

样品号	mg/L			回收率 (%)
	原有量	加入量	实测量	
1	0.91	1.0	1.84	93.0
2	1.38	1.0	2.31	93.0
3	2.64	2.0	4.42	89.0
4	2.70	2.0	4.48	89.0
5	3.19	6.0	8.96	96.2
6	3.20	6.0	9.14	99.0

(五) 干扰实验

本实验重点对水中常见的 Cl⁻、Br⁻、I⁻、NO₂⁻ 等进行了干扰实验, 均未发现对水中氟的测定有明显干扰。

参考文献

[1] 戴国钧,《地方性氟中毒》,内蒙古人民出版社,呼和浩特,74页,1985。
 [2] 中国医学科学院卫生研究所主编,《地面水水质检验方法》,人民卫生出版社,北京,112页,1978。

[3] 戴国钧,《地方性氟中毒》,内蒙古人民出版社,呼和浩特,303页,1985。
 [4] 翟永信,《现代食品分析手册》,北京大学出版社,北京,664页,1988。
 [5] 中华人民共和国国家标准,生活饮用水标准检验法,中国标准出版社,北京,47页,1987。
 [6] 虞振新等,《离子选择电极分析应用指南》,云南人民出版社,昆明,106页,1986。
 [7] D. Nurok, J. Chromatogr. Sci., 14. 305(1976).

(收稿日期:1990年10月28日)

Assay of Fluorine in Water by Gas Chromatography with Derivatization Sun Ming, Dalian Sanitation and Antiepidemic Station, 116021; Yin Wei, Wafangdian Sanitation and Antiepidemic Station, 116300; Ou Weiping, Wang Lijun, Dalian Tap Water Company, 116001

This paper describes a method for the assay of fluorine in water. The fluorine in water was derivatized to TMFS with TMCS first, and then TMFS was determined by GC with FID. The coefficient of variation and mean recovery were 3.1% and 93.2%, respectively, and the lowest detectable concentration was 0.05mg/L.

新型 Ar 放电型检测器的定量特性

叶 芬 林从敬 罗春荣 裴兆庆 高 增

(中国科学院大连化学物理研究所 国家色谱研究分析中心,大连,116012)

Ar 放电型检测器的工作电流主要是由 Ar⁺ 产生的。由于 Ar 的电离能很高(15.6eV), 国外采用设备昂贵的高频电源^[2], 而国内多采用放射源。采用放射源虽然可以大大降低电离电压(500V 左右)^[3], 但放射源及载气渗入, 不仅造成污染, 而且仪器工作不稳。工作电流随仪器污染程度而异, 以至最后必须定期清洗设备, 以保证定量分析的正常进行。

本检测器采用直流高压源^[1], 整个 GC 系统无污染, 工作电流稳定, 可以长期运行, 定量可靠, 使用方便, 操作无特殊要求, 而且全部设备可以立足国内, 便于普及, 尤其适合于使用与生产单位对高纯氮的监测。

实验部分

(一) 色谱系统

色谱系统同一般在分析。

超纯分析与一般分析不同, 尤其痕量氧、氮分析, 对系统的净化与密封要求严格。本系统所有接头采用

永久性密封结构, 并采用升压装置, 防止氧、氮的渗入; 在正常工作状态下噪音小于 60μV, 实验证明, 可以满足 99.999% 的高纯氮杂质的定量分析要求。

(二) 定量精度考察

在色谱装置^[1]上, 用配样 I 对系统进行精度考察, 见表 1。

表 1 定量精度考察

日期	4月26日		4月29日上午		4月29日下午	
	H mm	CV%	H mm	CV%	H mm	CV%
H ₂	11.0	2.9	11.4	3.7	10.9	5.4
O ₂	50.3	2.9	15.4	5.8	15.1	4.3
N ₂	41.1	1.9	14.7	5.7	14.4	2.7
CH ₄	34.8	5.3	38.5	1.5	41.0	2.2
CO	18.8	3.7	11.4	2.8	16.4	3.1
实验次数	23次		5次		9次	

实验条件: 上分 GC-103 色谱仪, 柱 0.8m × Φ3mm, 13 X 分子筛, 岛津 C-R1B 微处理机、北京 262 厂 FH-426B 高压源; 自制检测器; 自制放大器; 柱温 50℃; 载气流速 28ml/min; 进样 0.5ml; 放大器灵敏度

8;C-R1B 衰减 2³。

配样 I 组成: H₂—2.1 × 10⁻⁶ (V/V), O₂—5.2 × 10⁻⁶ (V/V), N₂—51.4 × 10⁻⁶ (V/V), CH₄—1.05 × 10⁻⁶ (V/V), CO—26.3 × 10⁻⁶ (V/V)。

从表 1 可以看出: (1) 定量的变异系数低于 6%, 达到痕量定量分析对精度的要求 (10—30%)。 (2) H₂、CH₄、CO 在不同时间所得数值稍有波动, 符合痕量定量的要求。但 O₂、N₂ 的数值相差很大, 这是由于样品气路渗漏引起的。4 月 29 日实验的样品气路与载气气路一样, 加升压装置消除大气中 O₂、N₂ 渗入的影响, 上午与下午的数值相符合。这也可从另一组实验得到证明: 将配样 I 的气瓶换成纯氮, 其它一律不变, 重新进样。在未加升压装置前谱图有 O₂、N₂ 峰出现, 而在六通阀前加升压装置后, 重新进样, 谱图无 O₂、N₂ 峰出现。由此可以证明, 气路附加升压装置, 可以避免空气中 O₂、N₂ 渗入的干扰。

(三) 定量准确度的考察

配两组样品对检测器的定量准确度进行考察, 实验条件: 同(二)。

表 2 配样 I 的定量数值

组分	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
计算值	2.0	12.5	129	1.0	20.0
标定值	2.1	12.5	126	1.0	18.7
标定方法	气敏测定仪	微量氧测定仪	富集法	气敏测定仪	FID
相对误差%	5.0	0	2.4	0	6.5

从表 2 可以看出用经典分析方法标定的数值与计算值一致, 最大相对误差为 6.5%, 证明此配样法可行。

用配样 I 为基准, 测定配样 II 的数值见表 3、5。

实验条件: 柱温 40℃, 工作电压 1370V, 载气 25ml/min, 其它同表 1。

表 3 配样 II 的定量数值(1)

组分	配样 I			配样 II		
	5 月 4 日 6 次实验			5 月 4 日 6 次实验		
	C (×10 ⁻⁶ ,V/V)	H,mm	CV%	H,mm	CV%	C (×10 ⁻⁶ ,V/V)
H ₂	2.0	10.3	5.0	10.3	4.1	2.0
O ₂	12.5	34.7	4.0	11.5	3.9	4.2
N ₂	129	44.7	9.0	18.7	6.9	54.0
CH ₄	1.0	36.0	2.6	41.8	1.4	1.16
CO	20	18.1	7.6	22.8	3.5	25.2

表 3 是用配样 I 测定配样 II 的定量数值。表 4 是配样 II 的计算值、标定值及以配样 I 为基准不同条件下的定量数值比较, 相对误差是自测值与计算值的比较。从表中数值可见 Ar 放电型检测器的定量性能较好, 最大相对误差为 20%, 能满足痕量分析要求。

表 4 定量准确度考察

组分	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
计算值(×10 ⁻⁶ ,V/V)	2.1	5.2	51.4	1.05	26.3
标定值(×10 ⁻⁶ ,V/V)	2.1	6.5	53.0	1.00	25.9
自测值(×10 ⁻⁶ ,V/V)	2.0	4.2	54.0	1.16	25.2
相对误差%	5.0	19.2	5.0	10.4	4.2

(四) 应用

以配样 I 为基准, 对抚顺纯氮及大连化工厂的纯氮进行分析, 见表 5。

实验条件: 载气 34ml/min, 其余同表 1。

表 5 实样分析

组分	配样 I		大化纯氮		抚顺纯氮	
	C (×10 ⁻⁶ ,V/V)	H,mm	C (×10 ⁻⁶ ,V/V)	H,mm	C (×10 ⁻⁶ ,V/V)	H,mm
H ₂	2.0	48	2.7	—	—	—
O ₂	12.5	158	16.5	404	32	—
N ₂	129	64	—	—	226	456
CH ₄	1	79	—	—	8	0.1
CO	20	19	—	—	—	—

纯氮中的杂质 H₂、O₂ 出在 N₂ 峰之前, 可以测定, CH₄、CO 出在 N₂ 峰之后, 由于 N₂ 很大, 所以无法测定。抚顺纯氮中含 N₂ 较高, 达到 456 × 10⁻⁶ (V/V), 用富集法测定为 500 × 10⁻⁶ (V/V) 左右。

为了测定高纯氮中的杂质, 必须将载气进行纯化。我们在载气气路的六通阀前安装锆铝 16 净化器 (700℃), 测定了未经纯化的北京纯氮中的杂质, 见图 1、2 及表 6。

实验条件: 柱温 21℃, 锆铝 16, 净化器 700℃, 工作电压 1390V, 其它同(二)。

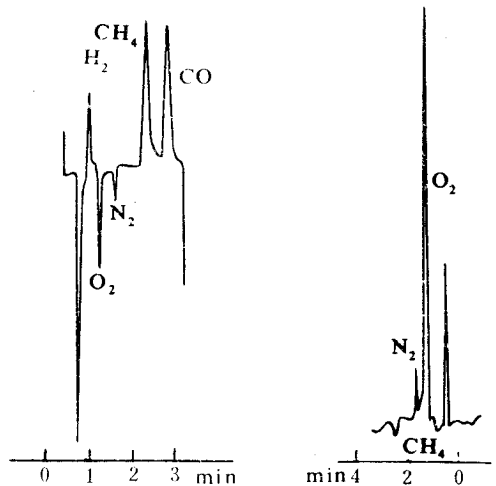


图 1 配样 II 分析谱图

图 2 北京纯氮分析谱图

表 6 北京纯氩的定量分析

组分	配样 I 取样 3 次			北京氩取样 5 次 26 日/5 月		北京氩取样 6 次 30 日/5 月			
	C ($\times 10^{-6}$, V/V)	H, mm	CV %	H, mm	CV %	C ($\times 10^{-6}$, V/V)	H, mm	CV %	C ($\times 10^{-6}$, V/V)
H ₂	2.1	98	0	—	—	—	—	—	—
O ₂	5.2	44	9.8	45.3	2.3	5.4	50	0	5.9
N ₂	51.4	20	0	3.3	23	8.5	4.3	9.5	11.1
CH ₄	1.05	117	0.7	5	0	0.05	5.3	9.8	0.05
CO	26.3	61.4	1.9	—	—	—	—	—	—

结论

(一)新型的直流高压无放射源的 Ar 放电检测器,可用于分析纯氩中的 H₂、O₂、N₂、CH₄、CO 及纯氩中的 H₂、O₂。定量相对偏差低于 10%,相对误差低于 20%,载气氩经过纯化后,可以分析 99.999%纯度以上的高纯氩的杂质。

(二)此检测器测定氩中的杂质,最低检测浓度可达 10×10^{-9} (V/V) (CH₄), 噪信比可达 10^{-13} g/sec (CH₄), 线性为两个数量级^[1]。

(三)采用此检测器时只要在通用气相色谱仪上稍加改装,并配一个 2000V 以上的直流高压源即可使用,没有放射污染及设备昂贵等问题。

参考文献

- [1] 叶芬、林从敬、罗春荣、乔俊华、卢佩章,第七届全国色谱学术报告会文集, P652, 北京, 1989.
- [2] S. F. A. E 公司产品介绍, 1987.
- [3] 刘崇嗣、梁鸿亮、冯光芝、崔熙钟, 分析实验室, 5, 18,

(1985).

- [4] 叶芬、林从敬、罗春荣、廉继友、林炳承、张玉奎, 色谱, 待发表.

(收稿日期: 1990 年 7 月 9 日)

The Quantitative Performance of a New Argon Discharge Detector Ye Fen, Lin Congjing, Luo Chunrong, Pei Zhaoping and Gao Zeng, Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, National Chromatographic Research & Analysis Center, Dalia, 116012

The quantitative performance of a new argon discharge detector has been examined. It has been proved that this detector is suitable for the estimation of impurities in high purity argon (99.999%); H₂, O₂, N₂, CH₄ and CO. The relative deviation is < 10%. The relative error is < 20%. The detectivity is 10×10^{-9} (V/V) (based on CH₄). The noise signal ratio is 10g/sec (based on CH₄ or H₂).

欢迎订阅 《国外分析仪器——技术与应用》(报刊代号 18-120)

1991 年起变更报刊代号重要通知: 新报刊代号为 18-120(请在报刊目录河北省部分查找)。

本刊由北京分析仪器研究所主办, 主要报道国外分析仪器的研究、制造、工艺及应用与技术方面的最新消息, 并反映国外分析仪器的发展趋势、动态、管理及有关的技术经济情报。本刊辟有: “综述”、“新技术新应用新进展”、“新型商品仪器”、“仪器选型指南”、“仪器使用与维护”、“仪器改造”、“国外来华技术讲座”、“国际学术会议论文”、“技术进展与市场动态”、“国外厂商及产品介绍”、“计算机应用”、“科技讯息”等栏目。在分析方法栏中分“生化与临床”、“流程”、“环保”、“化工”等。

本刊适于各行业涉及分析仪器及仪器分析业务的科研人员、管理干部、工人及大专院校师生参考使用。

全国各地邮局均可订阅。编辑部办理补订(包括过刊), 请信汇至如下地址转李秀荣同志收, 留言处写明份数及年份。

《国外分析仪器——技术与应用》编辑部(地址: 北京海淀区温泉, 邮编: 100095)