阳极溶出伏安法测痕量砷

陈喜保　崔春国

（中国科学院环境化学研究所）

在环境监测中砷是重要的分析项目．现有的测定方法如经典的古蔡法、分光光度法[1,2]、原子吸收法、中子活化法、极谱法[3—5]等，各有灵敏度低、重现性差、操作和设备复杂等不足之处．应用阳极溶出伏安法测定某些痕量金属，灵敏度高且设备简单．Forsberg 等[6]报导用金电极微分脉冲阳极溶出伏安法测量痕量砷，检测极限达 0.02 毫微克/毫升．Davis 等[7]用金膜电极阳极溶出伏安法经挥发分离测定了牛肝、食物、水样中毫微克级的砷．我们在国产 JP-1A 型示波极谱仪上用金电极阳极溶出伏安法研究了天然水中痕量砷的测定．检测极限达 0.005 毫微克/毫升．用减差法可直接测定水样中的砷．方法简便、选择性好，是目前测定痕量砷较灵敏的方法之一．

一、仪器和试剂

用 JP-1A 型示波极谱仪，改装后扫程增到 1.1 伏．20 毫升石英坩埚作电解池．金电极（99.99%）直径约 2 毫米，氧化铝抛光．参考电极为 Ag/AgCl．电磁搅拌器．石英搅拌棒．

普通蒸馏水先经碱性高锰酸钾蒸馏，再加数滴浓硫酸蒸馏，然后在石英器皿中蒸馏 2—3 次．砷标准溶液，含砷（III）1 毫克/毫升（用分析纯三氧化二砷配制，硫酸酸化）．特纯硫酸．特纯硝酸蒸馏后使用．分析纯硝酸肼．砷（V）溶液含砷 1 毫克/毫升（用 E. Merck 保证试剂配制）．

二、实验步骤

被测溶液放入电解池，开始搅拌．在预定电位下电沉积数分钟．电解完毕，停止搅拌．静置 10 秒钟，立即从沉积电位作反向扫描，进行阳极溶出，测定峰高（i_p）．在阳极溶出前 10 秒停止搅．扫描速率为 220 毫伏/秒．

三、条件试验

1. 硝酸浓度对砷溶出峰高的影响：各种浓度硝酸 10 毫升，砷（III）含量均为 30 毫微克/毫升，在 −0.2 伏电沉积 2 分钟后作阳极溶出测定，所得结果如图 1 所示．我们采用约 1.1 N 硝酸为底液．

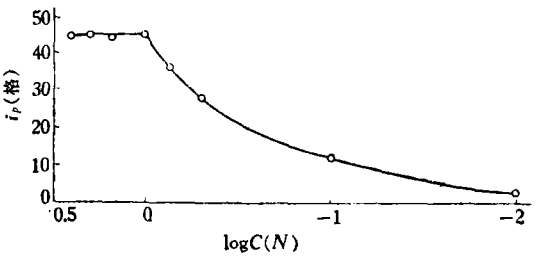

图 1　砷的溶出峰高与硝酸浓度的关系

2. 电沉积电位对砷溶出峰高的影响：1.1 N 硝酸 10 毫升，砷（III）浓度为 10 毫微

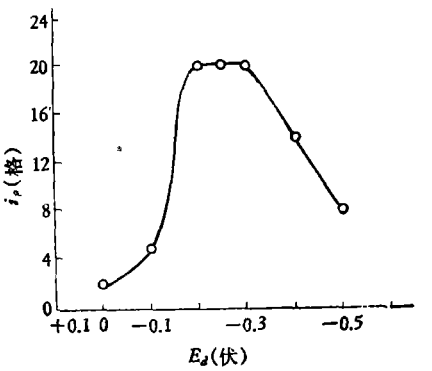

图 2　砷溶出峰高与沉积电位的关系

克/毫升，在不同电位沉积 3 分钟，均在 −0.2 伏开始作反向溶出测定，结果示于图 2. 在 −0.2 至 − 0.3 伏之间砷 (III) 还原沉积的析出效率最高，我们选用了 − 0.21 伏为沉积电位.

在上述实验条件下，砷在金电极上的阳极溶出伏安图形较好，示于图 3.

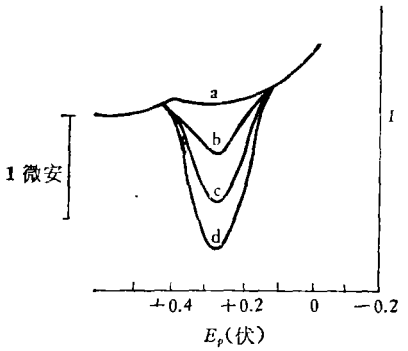

图 3　砷的阳极溶出伏安图
(底液：1.1N 硝酸；$E_d = -0.21$ 伏；t_d=20 分钟；$C_{As(III)}$：a = 0，b = 0.02 毫微克/毫升，c = 0.04 毫微克/毫升，d = 0.06 毫微克/毫升；E_p：对 Ag/AgCl)

四、标准曲线的制作

配底液 10 毫升，加入不同量的砷 (III) 标准溶液，分别测定峰高 i_p (扣除背景)，作图即成. 在 0.005—99 毫微克/毫升浓度范围内，峰高与浓度间有良好的线性关系，可用于定量.

五、共存离子干扰

当砷 (III) 为 5 ppb 时，铁 (III)、铝、钴、锰 (II)、镍、铊 (III) 100 倍，锌 20 倍，锡 (III) 10 倍不干扰测定. 硒 (IV)、铋、锑 (III)、银 1 倍也不干扰. 砷 (III) 10 ppb 时，铅 (II) 50 倍，镉 10 倍，铬 (VI) 4 倍不干扰测定. 铜、汞有干扰，它们的氧化溶出峰几乎重叠在一起. 因此我们建议采用减差法进行测定.

六、水样中砷的测定

水样中砷的价态不定. 由于砷 (V) 在大多数支持电解中是非电活性的，所以必须将水样中砷 (V) 还原为砷 (III). 我们采用硫酸肼还原剂. 测定时取一定量的水样二份，各加 2—3 毫升浓硝酸和 0.5 毫升浓硫酸. 加热至硫酸冒烟. 一份继续冒烟约五分钟后冷却，留作样品空白. 另一份稍冷，加硫酸肼饱和溶液 1.1 毫升，继续加热至冒烟五分钟后冷却. 然后，分别测定其溶出峰高，即得砷的峰值，用标准加入法求砷含量. 从用肼还原后的水样峰高中扣除样品空白，即得砷的峰值，用标准加入法求砷含量. 从上述求出的砷含量中扣除试剂空白即为水样中砷的实际含量.

如水样中含有砷 (III)，则在加硝酸与硫酸加热至冒烟过程中已全部被氧化成砷 (V)，所以扣除空白时砷不会损失. 样品冒烟处理后残留的少量硫酸不会影响砷的溶出峰高. 分析结果示于表 1.

表 1　样品分析结果

水样	加入砷量(毫微克/毫升)	测得值(扣去水样中砷量)(毫微克/毫升)	回收率 %	水样中砷含量(毫微克/毫升)	相对标准偏差 %
I	0	0	0	62	±6
I	30 30	28 28	94 94	62	
II	0	0	0	14	±7
II	20 20 20	19 18 20	95 94 100	14	
III	0	0	0	1	±15
III	5 5 5	4 4.5 5	80 90 100	1	

处理水样时，加肼盐量少，溶出峰高降低. 肼盐量加入过多，冒烟后不能完全分解，在测定液中会析出沉淀，影响砷测定. 实验结果是加硫酸肼饱和溶液 1.0 至 1.4 毫升，冒烟 5 分钟较合适.

六、讨　论

1. 作为电极材料的金，其纯度要高. 电

极必须抛光呈光亮的镜面，以保证得到低的背景电流，高的灵敏度，好的重现性.

2. 实验结果与电极的预处理和使用过程的技巧有密切关系. 为了得到满意结果，必须非常小心地进行电极的处理和使用. 若电极被干扰物质玷污而钝化，则必须重新抛光、活化，使之复新.

参 考 文 献

[1] Boltz, D. F. and Mellon, M. G., *Anal. Chem.*, 19. 873 (1947).

[2] Gastinger, E., *Mikrochim. Acta*, 4, 526 (1972).

[3] Arnold, J. P. and Johnson, R. M., *Talanta*, 16, 1191 (1969).

[4] Naderhin, L. S. *et al.*, *Tr. Leninger. Politekh. Inst.*, N304, 141 (1970).

[5] Meyers, D. J. and Osteryoung, J., *Anal. Chem.*, 45, 267 (1973).

[6] Forsberg, G. *et al.*, *Anal. Chem.*, 47, 1586 (1975).

[7] Davis, P. H. *et al.*, *Anal. Chem.*, 50, 137 (1978).

测 汞 水 样 的 保 存

刘其中　　黄春英

（广东省职业病防治院）

关于含汞水样的保存方法，国外已有大量报导，对容器的类型、容器的洗涤方法、汞的浓度、不同介质的汞溶液及保存剂的类型等影响保存效果的诸因素进行了广泛的研究，并提出了一些可用的保存方法.

本文介绍用 0.5%硝酸钾作固体保存剂，效果好，使用方便，可供实际工作中应用.

一、方　　法

（一）保存方法：

保存试验分标准液和河水两部分进行.

1. 标准液：用氯化汞溶于无离子水中配成. 每毫升含汞 0.05 微克. 用 100 毫升玻璃容量瓶盛装，冰箱保存.

加入保存剂：(1) 5% 硝酸 + 0.05% 重铬酸钾；(2) 5% 硝酸；(3) 1 *N* 硫酸.

2. 河水：取自珠江广州河段.

汞浓度：约 1 ppb，用 2500 或 5000 毫升聚乙烯瓶盛装，室温保存.

加入保存剂：(1) 5% 硝酸 + 0.05% 重铬酸钾；(2) 0.2%硝酸钾；(3) 1.0%硝酸钾；(4) 0.1%过硫酸钾；(5) 0.5%过硫酸钾；(6) 0.75% 过硫酸钾；(7)5% 硝酸；(8) 0.1% 过硫酸钾 +3% 氯化钠(模拟海水)；(9) 3%氯化钠(模拟海水对照).

上述两组试验各有一个不加保存剂的对照.

（二）汞的分析方法

为了减少误差，全部试验过程均使用同一批试剂、仪器，由一人操作，每一个样品做两个平行试验，其测定误差小于 10% 者取其平均值，超过 10% 者弃去.

汞的分析用冷原子吸收法. 仪器用 CH 7601 型汞分析仪.

具体操作

标准液：吸取试验溶液 2 毫升，稀释至 25 毫升，用汞分析仪测定吸收值.

河水：取样前将样品剧烈振摇约 30 秒钟，然后量取样品 200 毫升，加 5% 高锰酸钾 10 毫升，浓硫酸 5 毫升，加热至沸腾. 冷后，用 20% 盐酸羟胺退去高锰酸钾颜色，然后全部倒入汞蒸汽发生器(用 250 毫升洗气瓶代替)中，加 40% 氯化亚锡 2 毫升，用汞分析仪测定吸收值.