

4. 显色时间

在 40℃ 保温 30 分钟以上显色完全, 我们选择保温 40 分钟作为测定条件。

5. 络合物在乙醇溶液中的稳定性

硼-姜黄素络合物极易溶解于 95% 的乙醇或 50% 的丙酮溶液中, 它在乙醇溶液中稳定性很好, 在进行试验 3 小时内, 吸光度都没有明显的变化。但由于乙醇易挥发, 测定过程中容器一定要加盖。

6. 氟化钠对硼的掩蔽作用

在 40℃ 20 分钟内硼与氟离子能形成十分稳定的 BF_4^- 络离子, 它能完全掩蔽硼与姜黄素的显色反应。利用这一性质可以消除许多金属离子的干扰, 可免去硼的分离操作。

7. 干扰

用氟化钠掩蔽, 150 毫克的钙、镁; 2.5 毫克的铜、锌、铁、镉; 5 毫克的镍、铝、锰、磷酸根; 3 毫克的钴; 2 毫克的汞、银、砷; 0.1 毫克的铅; 1.5 毫克的钒、铬和 0.5 毫克的氰根均不干扰。少量有机物对测定无影响。氟离子超过 0.05 毫克, 硝酸盐氮超过 0.3 毫克均干扰测定。

三、天然水和污水分析

取 1—10 毫升水样(硼含量为 0.5—60 毫克/升)于 25 毫升容量瓶中。硼含量太低时

可以多取水样加 5 毫升 2% 氢氧化钠, 然后蒸发至约 10 毫升, 再用 1:1 硫酸中和后移入 25 毫升容量瓶中; 硼量太高时, 则应先稀释。再加入 12 毫升 1:1 硫酸, 用蒸馏水冲至刻度, 摇匀。同时配制试剂空白溶液。

分别移取两份试样溶液和一份试剂空白溶液在三个 30 毫升聚乙烯塑料杯中, 在其中一份试样溶液中加入 0.1 毫升 4% 氟化钠溶液, 然后各加入 1 毫升姜黄-冰醋酸试剂, 1.5 毫升硫酸-冰醋酸溶液, 小心混匀, 盖上盖子, 放在保温 $40^\circ \pm 3^\circ\text{C}$ 的干燥箱中保温 40 分钟进行小体积显色。取出后加入 10 毫升 95% 乙醇, 搅拌使硼姜黄络合物溶解, 5 分钟后, 以加氟化钠的溶液作参比, 在 555 毫微米用 0.5 厘米比色槽分别测定试样溶液和试剂空白溶液的吸光度。扣除试剂空白后, 在工作曲线上查出硼含量。

天然水中共存元素含量很少, 可以免去氟化钠参比溶液, 直接以试剂空白溶液作参比, 测量试样溶液的吸光度。

绘制工作曲线时, 分别移取 0、1、2、3、4、5、6 毫升标准溶液 (1 毫升 = 10 微克硼) 和 12 毫升 1:1 硫酸, 用蒸馏水冲至 25 毫升。再分别移取 0.3 毫升上述各溶液于 7 个聚乙烯塑料杯中, 按前述方法显色后测量吸光度。

水中微量硒的氢化-分光快速测定法

谢 玉 祥

(冶金工业部广东有色金属研究院监测组)

关于微量硒的测定方法已有很多报导, 有用原子吸收、原子荧光、X 光荧光、气相色谱、极谱等。但目前一般多采用硒试剂比色法, 该法流程长、繁琐, 且硒试剂对人体有害。

本文探索了一种新的测定硒的方法。本

法预先使硒还原生成硒化氢, 用钼酸铵吸收后形成一种稳定的蓝色络合物。此法灵敏度较高, 测定手续简便快速, 适应于一般水质和工业废水中微量硒的测定, 测量范围硒为 0.003—60 微克 (100 毫升水样), 相对标准

均方差为2%。

一、仪器设备、试剂

(一) 仪器设备: KGJ-2 型分光光度计和硒化氢吸收装置。

(二) 试剂: 20%冰醋酸水溶液, 5% 硝酸锌水溶液, 5% 钼酸铵水溶液, 40% 二氯化锡等(试剂均为分析纯或优级纯)。

二、试验部分

(一) 硒化氢吸收显色剂

1. 成份: 1 份 5% 钼酸铵与 3 份 20% 冰醋酸所组成的吸收液的消光值较大。

2. 金属离子效应: 于硒吸收液中加入某些金属离子可提高吸收效果和灵敏度。在上述的吸收液中加入 0.05 份 5% 金属离子, 其结果是吸收液中含有 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 时吸收效果好, 消光值大, 但加入铜离子后的生成物不稳定, 故吸收液中加入锌离子。

3. 酸度效应: pH 3 时溶液吸收效果好, 消光值大。

(二) 硒反应液的酸度: 在不同浓度的盐酸介质中, 加入定量硒、二氯化锡和无砷锌, 实验结果是硒生成物的消光值随酸度增大而增加。

(三) 二氯化锡用量: 加入 40% 二氯化锡 5 毫升, 硒生成物的消光值最大。

(四) 温度影响: 在 0—50℃ 的范围内, 消光值随温度的上升、反应速度的加快而逐渐增大, 一般选反应温度 25—35℃。

(五) 硒化氢的吸收显色时间: 在室温 25℃ 左右, 从锌粒加入开始计时, 吸收显色 10 分钟后消光值基本平稳, 一般控制在 15 分钟, 室温特别低时适当延长 5—10 分钟。

(六) 锌用量: 加入无砷锌 10 克为宜。

(七) 反应液与反应瓶体积关系: 以反应液体积不大于反应容器体积的一半为宜, 否则吸收效果下降。

(八) 硒络合物的稳定性: 硒吸收显色

液, 吸收硒化氢后的兰色络合物在 24 小时内较稳定。

(九) 干扰试验: 在有 200 微克碘离子及 5 毫升 20% 冰醋酸溶液存在的反应液中, 下述物质的允许量: Bi^{3+} 、 In^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Tl^{3+} 至少为 50 微克, Mn^{2+} 、 SO_3^{2-} 、 Te^{4+} 至少为 100 微克, Sb^{3+} 为 100 微克, I^- 、 Cd^{2+} 为 1 毫克, Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 为 2 毫克, Cr^{6+} 为 5 毫克, Fe^{3+} 为 10 毫克, As^{3+} 、 As^{5+} 存在对硒无影响, 并可允许 5 毫升浓硫酸、磷酸和 0.5 毫升浓硝酸存在, 低硫化物则需预先氧化, 然后吸收测定。

三、分析步骤

(一) 绘制标准曲线

于 250 毫升反应瓶中加入不同量的硒标准 (0—20 微克), 加入 100 毫升 6N 盐酸、5 毫升 20% 冰醋酸和 0.2 毫克碘离子, 混匀, 放置 5 分钟后加入 5 毫升 40% 二氯化锡, 混匀, 放置 5 分钟, 再加入 10 克无砷锌, 用 2.5 毫升硒吸收显色液吸收硒化氢, 生成的兰色络合物, 在 760 毫微米处测其消光值, 绘制工作曲线。

(二) 水样处理测定

取 1—100 毫升水样于 200 毫升烧杯中, 加入 10 毫升浓硝酸, 加热蒸发至 10 毫升左右, 冷却后, 加入 2 毫升浓硫酸, 继续加热至

表 1 硒的回收试验

水样编号	硒加入量 (微克)	水样直接吸收测定		氧化低价硫后 吸收测定	
		测定值 (微克)	回收率 (%)	测定值 (微克)	回收率 (%)
1	10.0	10.0	100	8.5	85
6	10.0	9.1	91	8.7	87
9	10.0	9.8	98	8.7	87
10	10.0	9.5	95	8.5	85
83-原-1	5.0	4.0	80	—	—
84-原-1	6.0	—	—	5.5	91
珠-1	3.0	—	—	2	96

注: 硒测定值是扣除水样本身含量后的结果

(下转第 71 页)

将④代入③式便可得出 Pl_i 值的变化范围仅只在 $0.7022\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right) - 1.0\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right)$ 之间。这就证明了由(6)式求出的 Pl_i 值不但基本上由 $\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right)$ 决定的,而且其变化范围还很小,如由图5可以看出,当 $\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right)$ 为 $\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{平均}}\right)$ 的2倍时, $Pl_i = 0.8\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right)$; 当 $\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right)$ 为 $\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{平均}}\right)$ 的3倍时, $Pl_i = 0.74\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right)$ 。以后虽然 $\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right)$ 和 $\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{平均}}\right)$ 的比值再增大,但 Pl_i 和 $\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right)$ 间的比值则很少变化了,概都在 0.73—0.71 之间。从实际工作中可知,在污染的水域内,一个点的 $\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right)$ 值常为其 $\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{平均}}\right)$ 值的几倍,这样, Pl_i 和 $\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right)$ 间的关系就更简单了,只要将 $\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right)$ 乘以一个 0.72 左右的数便可得出 Pl_i 值了。

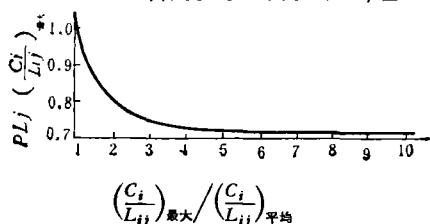


图5 $Pl_i / \left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right)$ 与 $\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right) / \left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{平均}}\right)$ 的关系

最后还应指出,由(6)式求出的 Pl_i 值虽然是由 $\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right)$ 所决定的,但是反过来从 Pl_i 中却又很难找出 $\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right)$ 值所代表的污

染物的真实污染程度,或者它所占的污染比重。例如在20号点计算出 Pl_i 值为 12.72, $\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right)$ 值为 17.70, 污染物是酚。但是,这个 17.70 值,即不是酚的绝对浓度,也不是相对比重,用它无法和 Pl_i 值相比来说明此点酚的污染比重是多大。

通过以上的论述,证明了内梅罗的污染指数 Pl_i , 实质上是由水中污染物的相对污染值中的最大值所决定的,这样就与他原来的设想不符合了。他在书中曾批评用单一指标评价水污染不全面,因之提出这个污染指数来。但是,由于受他制定的计算方法所限,他的污染指数在实质上仍由单项指标决定的。这个指数在一定条件下可以满足一部分他所要求的目的,如可以给出水是否受污染了;用水前是否需要处理,等等。但是,我们认为这个指数是难以正确给出他所要求的损害费用的。我国目前一些同志引用这个指数,多做为水质污染的综合评价,或作为水质污染分类、分级的依据。通过以上的论证,则这个指数是难满足要求的。尤其是只用一、二次的检测资料,就用内梅罗的公式计算 Pl_i 值,影响 $\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right)$ 值的偶然因素(如分析上的误差、瞬时的水团、水质变化等等)尚未能消除,则 $\left(\frac{C_i}{L_{ij}/\text{最大}}\right)$ 的代表性很差。这时把用(6)式计算的 Pl_i 值做为评价水质污染的依据,则更易造成不正确的结果。

(上接封三)

开始冒硫酸白烟,取下冷却,将此液转入 250 毫升反应瓶中,用 100 毫升 6N 盐酸洗涤烧杯,洗涤液全部转入反应瓶内,按制作工作曲线步骤测定消光值,求出硒含量。

(三) 硒回收试验

为验证本方法的可靠性和适应性,取不

同水样作硒回收试验,见表1。1至83-原-1水样(因二价硫含量小于5微克)直接吸收测定。而84-原-1和珠-1水样(二价硫含量大于5微克)需先将低硫化物氧化成高价后吸收测定。回收率在80-100%之间,故本法适用于一般水质和工业废水中微量硒的测定。