六、结　论

1. 本文选用 0.02 (0.04) MHCl-0.02 M VO^{2+}-0.5% KI-0.1% 抗坏血酸（盐酸羟胺）体系测定铅的吸附电流和平行动力电流，灵敏度较单一的吸附电流可提高一个数量级以上，可测定 0.1 微克 Pb/25 毫升，铅含量由 0—10 微克 Pb/25 毫升时催化电流和浓度成正比，峰值电位 $E_P = -0.46$V.

2. 本体系测定铅时，灵敏度随 KI 和 VO^{2+} 浓度的增加而提高.

3. 本法受温度影响较大，35℃ 以下时，温度系数大于 2%/℃，故每批样品必须同时带上标准和空白.

4. 在体系测定铅时，大量铁能使催化电流有所降低，故采用标准和空白时同样加铁进行分离，以作校正.

5. 本实验对铅的电流性质作了初步探讨，其电流是以平行动力电流为主，以吸附电流为基础. 无碘离子存在，无吸附电流，也无动力电流.

参 考 文 献

[1] 高小霞，高等学校化学学报，1(1)，1(1980).
[2] 高小霞，分析化学，7(5)，342(1979).
[3] 陈德真，地质实验，第四辑 78(1977).
[4] 严志弦，化学学报，30，546(1964).
[5] 胡忠，分析化学，8(2)，103，(1980).

空气中痕量锑化氢气体的测定

庄良成　　杨蓉仙
（六机部七一八研究所）

锑化氢（SbH_3）是一种无色有臭味的剧毒气体. 当酸性蓄电池充、放电时及在电解铝的废渣中均有大量 SbH_3 放出. 它能引起头晕、头痛、乏力、嗜心等中毒症状.

常规化学分析法是把 SbH_3 转变成 Sb^{3+}，此种分析方法不适用于现场长时间采样和保存. 本法采用二乙基二硫代氨基甲酸银［简称 SDDC］吸附在硅胶上作为固态采样管. 根据采样管颜色变化，可半定量地判断其浓度，然后把样品倒于比色管中，加入盐酸和过氧化氢脱吸，用过氧化氢-结晶紫法比色分析. 本法具有操作简单、稳定性好、灵敏度高之优点，适用于现场采样和实验室分析.

一、实 验 部 分

（一）原理

过氧化氢-盐酸吸收液把空气中 SbH_3 氧化成 $[SbCl_6]^-$ 离子，与结晶紫形成有色络合物，再用甲苯萃取. 结晶紫具有良好的选择性和较高的克分子吸光系数，大量过氧化氢不产生相的干扰，在 2.0 微克/10 毫升时，误差不超过 ±5%.

（二）主要试剂的配制

1. 10% $SnCl_2 \cdot 6N$ HCl 溶液 20 毫升　称取 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 2.62 克加 10 毫升浓盐酸溶解，再加 10 毫升蒸馏水煮沸至溶液透明.

2. 0.2% 结晶紫乙醇溶液　用 95% 分析纯乙醇 20.0 毫升溶解 2.0 克氯化钾（AR）和 2.0 克结晶紫（AR），加蒸馏水稀释至 1 升.

（三）锑标准曲线的绘制

1. 锑标准液的配制

（1）称取 Sb_2O_3(AR) 0.0120 克于 10 毫升浓盐酸中溶解，加 10 毫升蒸馏水稀释，移至 100 毫升容量瓶中，用 6 N 盐酸稀释至刻

表 1 锑标准曲线的实验数据

Sb 的含量 μg	0	0.3	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
光 密 度 E	0	0.031	0.053	0.130	0.269	0.392	0.526	0.629

度、摇匀.Sb为 100 微克/毫升,为Sb标准液 I.

(2) 用移液管吸取Sb标准液 I 1.0 毫升移入 100 毫升容量瓶中,用 6*N* 盐酸稀释至刻度,此液含 Sb1.0 微克/毫升, 为 Sb 标准液 II.

2. 操作步骤

(1) 在 8 只 100 毫升分液漏斗中, 分别加入 Sb 标准液 II: 0、0.3、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 毫升, 依次加入 6*N* HCl, 使总体积为 10.0 毫升.

(2) 各加入 10 滴 30%H_2O_2, 摇匀.

(3) 分别加入 5 滴 10%$SnCl_2$ · 6*N*HCl 的溶液,摇匀,静止一分钟,再加入 10 滴 30% H_2O_2, 摇匀.

(4) 三分钟后,添加37.0毫升蒸馏水,摇匀后再加入 10.0 毫升甲苯和 2.0 毫升 0.2% 结晶紫乙醇液,剧烈震动一分钟,静止分层后弃去水相.

(5) 把有机相的甲苯溶液依次注入装有 2 克无水硫酸钠 (AR) 比色管中,剧烈震荡,静止后将有机相移至 3 厘米比色皿中, 于波长 610 毫微米处,以纯甲苯为空白,测其光密度.

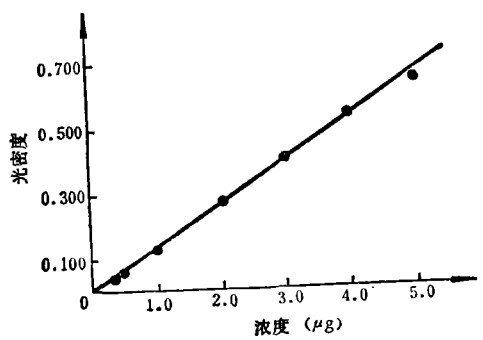

图 1 锑的标准曲线

(四) 固态采样管的制作和采样分析

称取 1.0 克 SDDC(AR) 溶于 100 毫升吡啶 (AR) 中,为试剂 I. 称取 60—80 目硅胶, 按 1 克/毫升比例注入试剂 I, 在通风橱中干燥, 直至不粘时, 以抽真空方法抽至无吡啶味、装入内径为 2.9—3.0 毫米的清洁玻璃管中, 使其柱长为 50—60 毫米, 两端用少许脱脂棉塞紧,熔封,可用期为 2 年。

采样是以 100 毫升/分的速度进行,采至指示胶由柠檬黄变为棕黄色,记下采样时间. 若浓度较低、可用几只采样管同时采样,把变色部分倒在一起进行分析. 其方法是把样品管中变色部分倒入 25 毫升比色管中, 加入 10.0 毫升 6*N* HCl 和 10 滴 30%H_2O_2,剧烈震荡,使指示胶变为无色颗粒,将此溶液定量地移到分液漏斗中, 以下步骤与绘制标准曲线相同.

(五) SbH_3 浓度的计算

分析 SbH_3 是以 Sb^{5+} 离子形式,因此须把 Sb^{5+} 的含量换算成 SbH_3 浓度,其公式为:

$$c_{(ppm)} = 0.2 \times \frac{r_{Sb}}{V_{SbH_3}}$$

c——SbH_3 气体浓度、ppm

0.2——换算系数

r_{Sb}——标准曲线中查得 Sb 量、微克

V_{SbH_3}——采样体积、升

二、实验结果与讨论

SbH_3 是用定时交换铂电极对酒石酸锑钾与酒石酸混合液进行电解制备.

(一) 固液态采样之比较

液态采样是在 50 毫升吸收管中, 注入 10.0 毫升 6*N* HCl和 10 滴 30%H_2O_2 混合液, 以 100 毫升/分速度采样,结果列于表 2.

从表 2 看出,SbH_3浓度高时,两种采样结果基本一致.但低浓度时,两种采样结果差别很大.

表 2　固、液态采样的比较

固态采样 (ppm)	0.560	0.648	0.604	0.556	0.536	0.063	0.055	0.040	0.034	0.001	—
液态采样 (ppm)	0.550	0.560	0.576	0.542	0.524	0.043	0.037	0.021	0.020	0	—

表 3　吸收液稳定性试验结果

组别 \ 分析间隔时间 (hr)	0	1	2	3	4	5	6
第 1 组 (μg)	2.03	1.70	1.67	1.25	1.08	0.79	—
第 2 组 (μg)	2.0	1.72	1.37	1.18	1.13	0.60	0.51
第 3 组 (μg)	2.0	—	1.36	1.21	0.91	0.86	0.78

表 4　固态采样的吸收效率

计算浓度 (ppm)	0.0611	0.0539	0.0532	0.0186	0.0166	0.0136	0.0118	0.0094	0.0074	0.0073
分析浓度 (ppm)	0.0605	0.0511	0.0495	0.0167	0.0135	0.0116	0.0100	0.0074	0.0058	0.0054
吸收效率(%)	99.0	94.8	93.0	89.9	81.3	84.9	84.7	78.8	78.6	74.0

表 5　固态采样的稳定性试验

贮存时间 (day)	50	49	50	50	50	54	54	54	58	50
贮存前浓度 (ppm)	0.0960	0.0605	0.0583	0.0500	0.0475	0.0406	0.0367	0.0170	0.0144	0.0083
贮存后浓度 (ppm)	0.0960	0.0595	0.0558	0.0496	0.0478	0.0367	0.0362	0.0170	0.0144	0.0076

（二）液态吸收稳定性试验

取标准 Sb 液 2.0 微克，加入定量吸收液，放置不同时间，表 3 为其试验结果.

从表 3 看出，放置时间越长，测得结果越低，4 小时后浓度降低一半，因此液态采样不能长时间放置.

（三）固态采样吸收率及其稳定性

吸收效率与采样速度成反比，速度大效率低. 降低采样速度虽能提高吸收率，但时间太长. 一般用 100 毫升/分的速度为宜.

表 5 数据表明，贮存时间在 50 天内，最大相对误差在 ±10% 之内.

（四）干扰气体的影响

试验证明，当 CO_2 为 2%、CO 为 150ppm、Cl_2 为 1.0ppm、SO_2 为 2.0ppm、NH_3 为 10ppm、NO_2 为 2.0ppm、CH_4 为 100 ppm、HCl 为 2.0ppm 时，对固态采样没有影响. 虽然当 H_2S 为 0.5ppm、AsH_3 为 0.1ppm 时，对固态采样管的颜色有所影响，但是对 H_2O_2-结晶紫法没有影响. 可见空气中常见的共存气体对本法没有影响.

（五）温度的影响

考虑环境温度对采样的影响，进行了不同温度时的采样试验，从表 6 数据看出，温度不影响固态采样.

三、结　论

本法是把二乙基二硫代氨基甲酸银吸附在硅胶上采样，用 H_2O_2-结晶紫法分析. 仪器设备简单，灵敏度高，可检出限为 5ppb，是痕量 SbH_3 测定的一种新途径.

本法优点：(1)采样后样品稳定，(2)根

表 6 温度对固态采样影响

温 度 ℃	分 析 浓 度 (ppm)									
5	0.127	0.0927	—	0.0743	0.0730	0.0716	—	0.0421	0.0333	—
25—30	0.125	0.0956	0.0754	0.0718	—	0.0775	0.0650	0.0444	—	0.0286
40—45	—	0.106	0.0700	—	0.0718	0.0730	0.0626	0.0486	0.0300	0.0300

据采样管颜色变化，可初步判断浓度，以确定采样量. (3) 不产生污染环境的有毒气体. (4)常见气体不影响本法采样. (5)采样管有效期为 2 年. (6) 5ppbSbH_3 最低吸收效率不低于 70%.

参 考 文 献

[1] Сорокмы Т. Х., Ломоносов С. А., *Зав. Лаб.* **40**, 1, (1974).

[2] Filer T. D., *Anal. Chem.*, **43**(6), 725—729, (1971).

数字显示携带式硫化氢分析仪的研制

方禹之 金利通 徐伯兴
余瑞宝 许一鸣 张曙光
(华东师范大学化学系)

硫化氢是一种极毒的气体，空气中含量超过 10ppm 便会引起头痛、晕眩和肺气肿，500ppm 时将强烈破坏神经系统，含量在百分之一以上就能使人在几秒钟内突然昏倒甚至死亡.

这种气体多产生于各种有机排泄物的缺氧消化、皮革的硝制、硫化染料的生产过程中，在气田、油田和炼油厂中也有硫化氢散发.

硫化氢的分析方法很多，Bethea[1] 曾对一些方法作过简明的评述，提供了各种方法的最低检出限和测量范围，优点和局限性. 在松本敬信主编的《公害计测技术指导书》[2] 中也对硫化氢污染发生源与大气中硫化氢的分析方法作了较为详细的讨论. 目前用得较多的有比色法[3,4]、气相色谱法[5]、库仑法[6,7] 和荧光光度法[8]，近年来用化学发光法[9,10] 来测定硫化氢也引起人们的兴趣和重视. 上述方法虽各有特点，但构造复杂，造价高，体积大，操作较繁，因而不便携带. 我们采用多孔 Ag_2S 电极和 KOH-二甲亚砜电解液组成硫化氢传感器，用数字电路组成二次仪表，使仪器具有操作简便、读数直观、造价低、体积小等特点. 又因使用交直流两用电源，故适用于野外操作和车间现场快速测定. 实践证明，该仪器在试样分析中所得结果与库仑法测定的数据相当符合，其重现性和稳定性也很好.

一、仪器的构造与工作原理

仪器主要由 H_2S 传感器、平衡电路、检

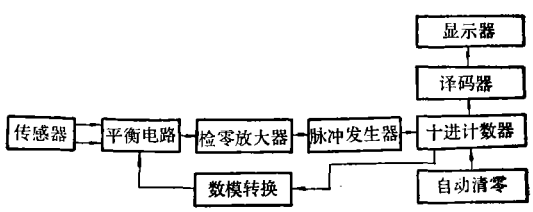

图 1 仪器方框原理图