

时间长,催化电流下降。

7. 高氯酸冒烟时间与硒挥发性关系 从刚冒烟至冒烟 30 秒钟后所测硒的催化电流是一致的。为了便于掌握,可在刚冒烟后就取下。

8. 硒催化电流测定范围 硒 $0.001-0.05\mu\text{g}/11$ 毫升范围内可以进行硒的定量测定。

三、硒催化电流的性质

随表面活性物质质量的增加而电流降低,并随汞柱高度增加而电流成直线增加。从 15°C 增加至 40°C , 电流逐渐下降,但如温度继续上升,则电流又逐渐上升,高于 50°C 时,催化电流消失。故硒的催化电流是以吸附电流为基础,以动力电流为主的平行动力电流。

四、干扰情况

$10\mu\text{gSn}^{+2}, \text{Ag}^{+}, >0.05\mu\text{gHg}^{+2}$ 对硒的催化电流有干扰,会降低电流。存在 $100\mu\text{gNi}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Pb}^{+2}, \text{Co}^{+2}, 1\text{mgCa}^{+2}, \text{Mg}^{+2}, \text{SO}_4^{-2}, 10\text{mgCl}^{-}, 10\mu\text{gCd}^{+2}, \text{As}^{+3}, \text{Sb}^{+3}, \text{Cr}^{+6}, 50\mu\text{gCu}^{+2}, 5\mu\text{gAg}^{+}, \text{Sn}^{+2}$ 和 $0.01\mu\text{gHg}^{+2}$ 时不干扰硒的测定。

五、水样分析

取水样 10 毫升,于 25 毫升磁坩锅中,加入 1:1

高氯酸 0.5 毫升, 1:1 硝酸 1 毫升,在电热板上蒸发至刚冒白烟,冷却。加入 20% 亚硫酸钠 1 毫升、混合底液 10 毫升,摇匀。在二小时内于 $-0.5-1.0\text{V}$ 间极谱测定硒的催化电流。

表 1 水样分析结果

水样号	加入硒 (ppb)	水样中硒 (ppb)	回收硒 (ppb)	回收率 (%)
五-1	1	0.17	1.01	101
五-2	1	0.20	0.95	95
五-3	1	0.17	0.92	92
太-4	1	0.17	1.07	107
太-5	2	0.07	1.93	97
太-6	1	0.20	1.04	104

六、结论

本法能测出地面水中痕量的硒,方法快速、灵敏、准确,干扰元素极少,操作容易掌握。

参 考 文 献

- [1] 肖文达等: 兰州大学学报 **1**, 99, 1975.
- [2] 兰州大学化学系分析专业: 分析化学 **6**, 4, 1976.
- [3] 高小霞: 分析化学 **5**, 339, 1979.

氢化物分离、砷钼酸-罗丹明 B 光度法测定痕量砷

叶英植 刘少陵

(郑州大学化学系)

我们在研究了砷钼酸和罗丹明 B 在水中生成离子缔合物的条件及其组成,提出直接在水相中用砷钼酸-罗丹明 B 光度法测定痕量砷的方法。灵敏度比 SDDC 法约高十倍,操作简便。

实 验 部 分

一、试剂和仪器

砷标准溶液: 五价砷标准溶液 (1.0 微克/毫升) 用砷酸氢二钠配制; 三价砷标准溶液 (0.10 微克/毫升) 用三氧化二砷配制。

钼酸铵溶液: 分析纯钼酸铵依文献 [1] 所述方法提纯,溶于 $0.1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 中配成 1% 溶液。

罗丹明 B 溶液: 0.020 克罗丹明 B 溶于 100 毫升 $0.2\text{NH}_2\text{SO}_4$ 溶液中。

硼氢化钾溶液: 8 克 KBH_4 溶于 100 毫升 1% NaOH , 滤去不溶物,贮于塑料瓶中。使用时用水稀释成 2% 溶液。

吸收液: 24 毫升 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 加 1% 钼酸铵 10 毫升及 3% KMnO_4 1 毫升,加水至 70 毫升。临用前配制。

氢化物发生和吸收装置: 见文献 [2]。

721 型分光光度计。

二、显色条件的确定

实验表明,砷含量较低时,砷钼酸和罗丹明 B 在

水中形成的三元离子缩合物以胶体形式存在,电泳表明其胶粒带负电荷.用等摩尔系列法和斜率比法均求得缩合物中砷钼酸:罗丹明 B 为 1:3.以试剂空

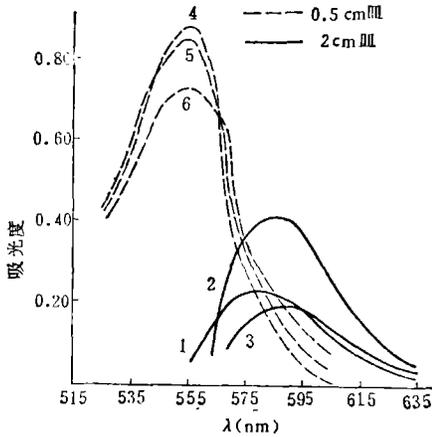


图 1 吸收曲线
 1——Mo-RB 对 RB 参比
 2——As-Mo-RB 对 RB 参比
 3——As-Mo-RB 对 Mo-RB 空白参比
 4——RB 对水参比
 5——Mo-RB 对水参比
 6——As-Mo-RB 对水参比

白为参比在 590nm 处有最大吸收(见图 1).各种因素对显色的影响如下:

1. 酸度的影响: 显色液中硫酸浓度为 0.15N 时,吸光度最高,但受酸度影响太大;而硫酸浓度在 0.2—0.45N 时,具有较稳定的吸光度值,故选用 0.25N 的酸度.

2. 钼酸铵用量的影响: 吸光度随钼酸铵用量增加而增大,但空白液颜色也加深,本法选用加 1% 钼酸铵 1 毫升.

3. 罗丹明 B 用量的影响: 0.02% 罗丹明 B 加 0.4—0.9 毫升时,吸光度有较稳定的最大值.

把罗丹明 B 配制于 0.2NH₄SO₄ 中,可使该试剂加入时溶液各部分酸度均不低于 0.2N,使显色的重现性显著改善.

4. 颜色的稳定性: 显色 10 分钟后,颜色开始稳定,一小时内吸光度值不变.

三、共存离子的影响

砷钼酸-罗丹明 B 光度法测定砷时,能与钼酸盐生成杂多酸的元素和能与罗丹明 B 显色的物质都有干扰.用硼氢化钾溶液使砷还原成 AsH₃,分离,可避免大多数元素对测定的干扰,此时,仅 50 倍以上的

Ag⁺, 100 倍以上的 Cu²⁺ 或 2 倍以上的硒(IV)对生成 AsH₃ 分离有抑制作用,但 Ag⁺ 和 Cu²⁺ 的干扰可加硫脲掩蔽,硒(IV)可用 KMnO₄ 氧化成六价硒再加抗坏血酸还原过量的 KMnO₄,而消除其干扰.400 倍铈、200 倍铋、50 倍硫离子不干扰砷的分离与测定.可不必附加除去 SbH₃、BiH₃ 和 H₂S 的装置.AsH₃ 分离的详细操作见工作曲线的绘制.

分 析 方 法

1. 工作曲线: 取 0.10 微克/毫升的砷(III)标准溶液 0~10 毫升置于氢化物发生装置的反应瓶中,加水至 25 毫升,加 20% 酒石酸溶液 6 毫升,在 U 型吸收管中装 7 毫升吸收液,接好氢化物发生和吸收装置,把 12 毫升 KBH₄ 溶液控制在 15 分钟左右由筒形漏斗加入反应瓶中.待气体发生完毕,加 2 滴 8% 亚硝酸钠溶液于吸收管中,使 KMnO₄ 还原至无色,把吸收液转入 10 毫升比色管中,用少量水洗涤吸收管,洗涤液并入吸收液中,加罗丹明 B 溶液 0.6 毫升,加水至刻度,摇匀,10 分钟后,用 2 厘米比色皿在 590nm 处,以试剂空白为参比测吸光度.绘制工作曲线(见图 2).本法测砷的摩尔吸收系数为 1.46 × 10⁵.

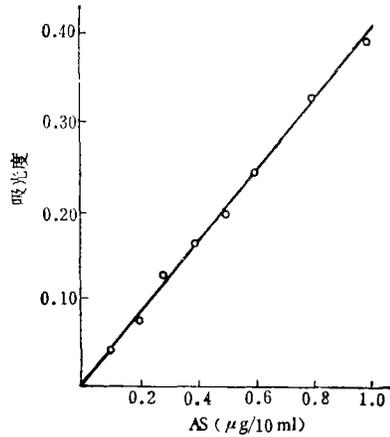


图 2 工作曲线

2. 水样的测定: 水样经滴加 KMnO₄ 溶液加热氧化再加抗坏血酸还原后,取 25 毫升样品置于反应瓶中,以下操作同工作曲线绘制.

3. 粮食样品的测定: 用硝酸和硫酸消化粮食样品,消化液定容至 50 毫升,取 20 毫升溶液置于反应瓶中,加水至 30 毫升,除不加酒石酸外,其余操作同绘制工作曲线.

4. 测定结果: 用本法测定小麦和水中的砷, 取得了满意的结果, 回收率为 92—104%。对 0.2 和 0.5 微克砷经氢化物分离后, 10 次测定的结果表明其相对误差为 2—5%, 变动系数为 3—7%。

参 考 文 献

- [1] 杭州大学化学系分析化学教研室编, 分析化学手册, 第一分册, 化学工业出版社, 131 页, 1979。
[2] 叶英植, 刘少陵, 分析化学, 10 (7), 385 (1982)。

环境样品能量色散 X 射线荧光分析中基本参数法的应用

刘亚文 范钦敏 马淑兰

(中国科学院高能物理所)

近年来, 人们对于能量色散 X 射线荧光分析作为环境试样的多元素同时分析方法正在积极进行研究。

在 X 射线荧光分析中, 存在的最大难点是基体效应的消除, 不少人研究了环境样品 X 射线荧光分析的基体效应校正问题, 提出了许多方法, 其中基本参数法可以对基体作吸收、增强效应校正。该方法制样简单, 采用标准数目少, 避免了大量的标样制备和分析, 在得到标样和分析试样的待测元素强度后, 使用计算机用数学法校正基体效应后能很快给出分析结果。

本工作依据了 J. W. Criss, L. S. Birks 使用的荧光强度计算公式

$$P_i + S_i = g_i C_i \sum_k \left(\frac{D_i(\lambda_k) \mu_i(\lambda_k) I(\lambda_k) \Delta \lambda_k}{\mu_M(\lambda_k) \text{cosec} \epsilon + \mu_M(\lambda_i) \text{cosec} \phi} \right) \cdot \left\{ 1 + \frac{1}{2\mu_i(\lambda_k)} \sum_j D_j(\lambda_k) c_j k_j \mu_i(\lambda_j) \mu_j(\lambda_k) \right\} \cdot \left[\frac{1}{\mu_M(\lambda_k) \text{cosec} \epsilon} \ln \left(1 + \frac{\mu_M(\lambda_k) \text{cosec} \epsilon}{\mu_M(\lambda_j)} \right) \right]$$

$$+ \frac{1}{\mu_M(\lambda_i) \text{cosec} \phi} \ln \left(1 + \frac{\mu_M(\lambda_i) \text{cosec} \phi}{\mu_M(\lambda_j)} \right) \right]$$

实验在 SCORPIO 3000 谱仪, Si(Li) 探测器上完成。探测器分辨率为 182.3ev(5.9keV), 采用 25 毫居里的 ^{241}Am 作激发源。入射线、荧光射线与样品表面夹角为 45° 。

我们在 PDP 11/04 计算机上用 FORTRAN-IV 语言编译了计算程序。计算中使用的物理参数参考文献值和内插法求得的数值。实验测定了入射谱分布。土壤基体成份参考《中国土壤》一书。

表 1、2、3 列出了广州水稻土、红色石灰土和赤红壤中 Fe、Zn、Pb、La 的含量和河北、黑龙江土壤中 Ti、Mn、Fe 含量的分析结果。其中部分与中子活化法和原子吸收法分析结果进行了对照, 结果基本一致。表 1 中还列出了用不同标样(其中 Fe 含量分别为 1.739% 和 3.696%) 分析的结果, 它们之差小于 5%。这表明为了进行环境土壤样品的分析, 制备组成相似的标样是容易办到的。

该工作若采用更合适的激发条件, 会降低统计误差。

表 1 广州水稻土中 Fe、Zn、Pb、La 的分析结果

样品编号	土壤深度	Fe(%)			Zn(ppm)			Pb (ppm)	La (ppm)
		NAA	XRF		NAA	XRF			
			采用标准 1 分析结果	采用标准 2 分析结果		采用标准 1 分析结果	采用标准 2 分析结果		
广 13-①	0—18 cm	4.67	4.69	4.81	113.5	118	112	138	75
广 13-②	18—40 cm	4.46	4.38	4.50	107.5	106	100		
广 13-③	40—58 cm	4.46	4.44	4.56	114.0	123	117		
广 15-①	0—17 cm	5.67	5.67	5.82	111.5	99	94	112	75
广 15-②	17—28 cm	5.78	5.54	5.68	112.0	118	112		
广 15-③	28—80 cm	5.97	5.80	5.95	111.5	119	113		

注: NAA 为中子活化法测定结果。XRF 为 X 射线荧光法测定结果。