

图 2 百花山土样 TA98 点试验(-S9)

参 考 文 献

[1] Epler, J. L., in *Chemical Mutagens*, F. J. De Serres and A. Hollaender, Eds. (New York, Plenum Press, 1980), Vol. 6, p. 149.

[2] McCann, J. et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. (U. S. A.)*, 72, 5135 (1975).

[3] Chrisp, C. C. and G. C. Fisher, *Mutation Research*, 76, 143 (1980).

[4] 张继忠等, *实验生物学报*, 13(2), 185(1980).

[5] Talcott, R. E. and W. Harger, *Mutation Research*, 91 (6), 433 (1981).

[6] Ames, B. N. et al., *Mutation Research*, 31, 347 (1975).

应用汞膜电极-流动电解池直接催化伏安法 测定水中痕量铬(VI)

万 桢 张亚平 罗 凡

(厦门大学化学系)

本文提出的汞膜电极^[1]-流动电解池直接催化伏安法测定铬(VI)催化波,比文献^[2,3]报道的方法简便,宜于连续分析环境样品。在乙二胺-NO₂⁻体系中,铬酸根的浓度为 1 × 10⁻¹⁰—1 × 10⁻⁸ 克/毫升,与催化波的波高呈直线关系。

本文对催化波底液条件、干扰情况、波的性质等进行了初步探讨,并应用于测定环境中痕量铬。

1. 实验

(1) 仪器及试剂

75-4B 型伏安仪(厦门大学分析仪器厂)三电极系统,快速扫描。

汞膜电极-流动电解池 装置见图 1 及图 2。

铬酸根 (CrO₄²⁻) 标准液 称取 0.8362 克 K₂CrO₄ (二级试剂)溶于 1000 毫升水中,该溶液为 500 微克 CrO₄²⁻/毫升。

5 × 10⁻²M 乙二胺溶液; 1M 亚硝酸钠溶液。

(2) 试验方法

于 50 毫升容量瓶中,加 5 × 10⁻²M 乙二胺 2.5 毫升, 1M 亚硝酸钠 5 毫升, CrO₄²⁻ 标准液(1 × 10⁻⁷克/毫升) 1 毫升,用二次去离子水稀释至刻度摇匀。将该溶液倾入 100 毫升烧杯中,用汞膜电极-流动电解池, 75-4B 型伏安仪按使用方法测定。调节试液的流速为 10 毫升/分,电位扫描率为阴 II 档,选择适当的灵敏度于 - 0.1 — 1.8 伏电位扫描。铬于 -1.65 伏处出现催化波,用记录仪记录波高,实验结果见图 3。

2. 结果与讨论

(1) 底液条件 根据电极系统与实验条件,进行底液各组分浓度与波高关系的试验。铬酸根的底液条件为 2.5 × 10⁻³M 乙二胺 -0.1M 亚硝酸钠, pH8。在该底液中,铬

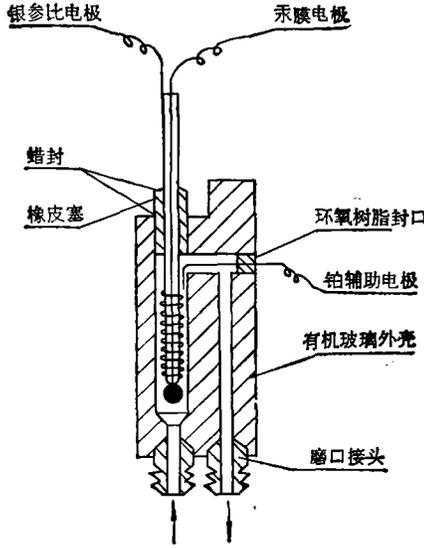


图 1 汞膜参比电极-流动电解池

使用方法：将试液倒入烧杯中，松开止流夹 1 和节流夹，拧紧止流夹 2，用吸球从吸流口吸气，使试液滴入玻璃管并充满至 2/3，夹紧吸流口，松开止流夹 2 并调节节流夹至所需流速，测定过程应保持恒定的流量。

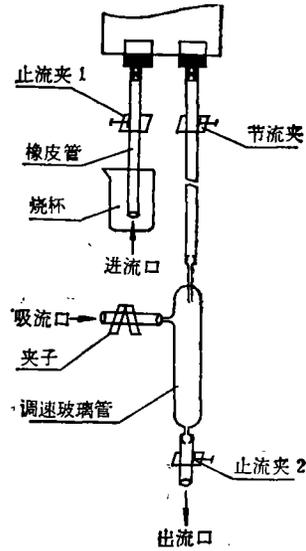


图 2 调速装置

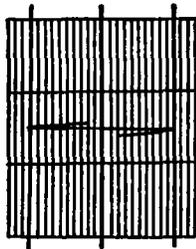


图 3 CrO_4^{2-} (2×10^{-9} 克/ml) 的导数催化波
酸根离子可稳定 24 小时，所测波高不变。

(2) 工作曲线 在上述底液条件下，分别绘制 1×10^{-10} 克/毫升及 1×10^{-9} 克/毫升铬酸根离子的工作曲线，实验表明，浓度和波高的线性关系良好。

(3) 干扰元素试验 参照自来水、井水、地下水等水样中常存离子的情况，对于干扰离子做了试验，结果表明 1000 倍的 Cu(II) 、 Pb(II) 、 Zn(II) 、 Cd(II) 、 Ni(II) 、 As(III) 、 Mo(VI) 、 V(V) ；500 倍的 Co(II) 、 Mg(II) ；200 倍的 Ca(II) ；100 倍的 Fe(III) 、 Mn(II) ；0.1M 的 Cl^- ；0.05M 的 SO_4^{2-} 对 2×10^{-9} 克/毫升 CrO_4^{2-} 的测定无干扰。

(4) 其他因素对催化波的影响 在经典极谱上，汞高在 25—60 厘米变化，波高随汞柱增高而增大。表面活性物质——明胶的加入，使波高明显下降，0.006% 明胶会使波高降低 2/3。温度的影响，实验在 6—25℃ 进行，温度增高，波高增大，温度系数约为每度 4.5%；25—40℃ 温度变化对波高影响不大；40℃ 以上，温度升高，波高下降，温度系数约为每度 -1.3%，出现了负的温度系数。

实验表明，该催化波具有吸附波特征。

3. 水样的测定

(1) 分析方法 准确移取水样 25 毫升于 50 毫升容量瓶中，加 5×10^{-2} M 乙二胺 2.5 毫升，1M 亚硝酸钠 5 毫升，用二次去离子水稀释至刻度摇匀。其他操作同试验方法，并用标准加入法计算铬的含量。

水中铬一般以 Cr(VI) 和 Cr(III) 形式同时存在。用上法测得的铬为 Cr(VI) 的含量。若测总铬量，应先将 Cr(III) 用高锰酸钾氧化成 Cr(VI) ，然后进行测定。

表 1 回收率试验

水样编号	水样含铬量 (g/ml)	加入 Cr(III) 量 (g/ml)	加入 Cr(III) 后的测定值 (g/ml)	回收率 (%)	加入 Cr(VI) 量 (g/ml)	加入 Cr(VI) 后的测定值 (g/ml)	回收率 (%)
1	2.14×10^{-9}	2.00×10^{-9}	3.88×10^{-9}	94	2.00×10^{-9}	5.88×10^{-9}	96
2	1.24×10^{-9}	2.00×10^{-9}	3.10×10^{-9}	96	2.00×10^{-9}	4.92×10^{-9}	94
3	4.88×10^{-10}	4.00×10^{-10}	9.22×10^{-10}	104	6.00×10^{-10}	16.02×10^{-10}	108
4	2.74×10^{-10}	4.00×10^{-10}	6.44×10^{-10}	96	6.00×10^{-10}	11.96×10^{-10}	94

表 2 水样测定结果对比

水样编号	水样含铬量汞膜电极-流动电池法 (g/ml)	水样含铬量滴汞电极-示波法 (g/ml)	相对偏差
1	2.48×10^{-9}	2.53×10^{-9}	-2.1
2	1.65×10^{-9}	1.65×10^{-9}	0
3	8.30×10^{-10}	8.60×10^{-10}	-3.6
4	7.76×10^{-10}	8.34×10^{-10}	-7.0
5	3.58×10^{-10}	3.40×10^{-10}	+5.4
6	2.40×10^{-10}	2.48×10^{-10}	-3.2

(2) 回收率试验 对 4 批水样经氧化后测定总铬量,作为已知含铬量的水样,并进行 Cr(III)和 Cr(VI) 的回收试验,结果见表 1。

(3) 不同方法测定结果 见表 2, 1 号与 2 号为不同地区的井水, 3 号与 4 号为自来水, 5 号为地下水, 6 号为池塘水。

参 考 文 献

- [1] 厦门大学分析教研室,厦门大学学报, 2, 41(1965).
 [2] 周继兴,鲍其儿,分析化学, 8(2), 99(1980).
 [3] 李南强,高小霞,北京大学学报(自然科学版), 1, 49(1980).

紫外分光光度法测定低浓度臭氧*

徐通敏 孙星炎 叶建农

(华东师范大学环境科学研究所)

臭氧是高效杀菌剂,也是形成光化学烟雾大气污染的一个重要因素。大气环境中臭氧浓度天然本底在 20 至 40ppb 水平,超过 200ppb 时,对人体健康影响已明显^[1],长期生活在过量的臭氧环境中,可能诱发癌,因此监测臭氧已成为大气污染的重要指标之一。

前人应用的测定臭氧的方法各有优劣^[2-5],本文选用 BKI (硼酸缓冲剂碘化钾) 吸收剂,用紫外分光光度法测定低浓度臭氧。

实 验 部 分

1. 仪器

日立 808 型双光束双单色仪分光光度计,附 1 厘米石英比色皿。HGS-805 型标准臭氧发生器,华东师大环科所、上海第二分析仪器厂研制。

* 本文得到方禹之副教授的指导,特致谢意。