催化极谱法测定生物样品中的砷

陶大钧 吴志坚
(无锡市环境保护监测研究所)

砷在生物样品中的含量一般为0.1—5 ppm[1]，在粮食中的含量更低，一般用比色法难以完成微量砷的测定. 催化极谱法测定砷灵敏度高，准确性好，能满足快速测定生物样品中砷的要求.

本文推荐在 $4N$ H_2SO_4 — $0.2M$KI — 4 μgTe/ml 的体系中用催化极谱法测定砷，$E_p = -0.57V$，砷含量在0.004—0.16μg/ml范围内和催化电流成定量关系，变异系数为0.0403，而生物样品中所含有的铅、镉、锡和铁的量不影响砷的测定，无需进行干扰元素的分离.

本文对砷的催化电流性质进行了探索，认为是吸附催化氢波. 其电流的大小与温度、汞柱高度，表面活性剂的加入皆有关系. 扫描起始电位的变化对峰电流的影响更甚.

一、实 验

1. 仪器和试剂

(1) SJP-1A 示谱极谱仪(三电极)

(2) 硫酸(分析纯)浓硫酸和 $10N$ 硫酸

(3) $5M$ 碘化钾水溶液. 贮存于棕色瓶中

(4) 碲溶液 1毫升含有50微克碲(由碲酸钠溶解于水配制而成)

(5) 硝酸(分析纯)比重1.19

(6) 30% 过氧化氢(分析纯)

(7) 标准砷溶液 由光谱纯三氧化二砷0.1320克，溶于2毫升20%氢氧化钠溶液中，溶解后加入10ml $2N$ 硫酸，移入1000毫升容量瓶中，用蒸馏水稀至刻度，此溶液每毫升含100微克砷，临用时稀释至每毫升含1.00微克的砷.

2. 分析方法

称取粮食样或生物样(风干磨碎，过40目筛) 1.0000克于150毫升烧杯中，加入浓硝酸10毫升，浓硫酸2毫升，在电热板上加热硝解至硫酸冒烟，如出现炭化现象，趁热滴加30%过氧化氢，使溶液无色(或加1毫升过氯酸)，蒸发至干，冷却，加入 $10N$ 硫酸4毫升，微热溶解残渣，冷却，加碲40微克及 $5M$ 碘化钾0.4毫升，再转移至10毫升容量瓶中，用蒸馏水稀至刻度，摇匀，在 —0.4 至 —0.9 伏特间导数极谱扫描，记录砷的峰电流. 吸取1微克砷于10毫升容量瓶中，加入 $10N$ 硫酸4毫升，碲40微克和 $5M$ 碘化钾0.4毫升，用蒸馏水稀至刻度，同样导数极谱记录峰电流，与样品比较计算砷的含量.

二、结果与讨论

1. 催化极谱测定砷的各种条件

(1) 催化体系 在硫酸溶液中加入碘化钾后出现砷的吸附电流，灵敏度虽有提高，但尚难以满足痕量砷的要求，如应用硒(IV)或碲(IV)作催化剂时，使砷的催化电流灵敏度进一步提高，但硒的还原电流在砷前，有影响，而碲的还原电位在砷后，影响小. 盐酸加碲盐或硫酸，碘化钾加碲盐二种底液较好，但为避免后极化离子的干扰，碲加入量不宜过多. 本文在 H_2SO_4-KI-Te-As 体系进行测定，满足了粮食和生物样品中 ppm 级砷测定的要求.

由于产生少量游离碘，当砷量高时，残余电流影响较小. 砷量小于0.04μg/ml时. 残

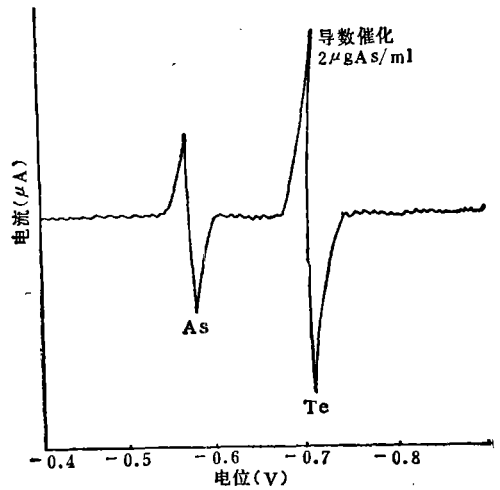

图 1　H_2SO_4-KI-Te-As 体系中砷催化电流

余电流影响砷的测定，故采用导数催化极谱分析痕量砷.

(2) 硫酸酸度、碲的加入量、碘化钾浓度等对砷催化电流皆有影响. 硫酸浓度在 4*N* 时砷的催化电流最大、不加碲时砷的电流极小，在 4μgTe/ml 时砷催化电流较大、不加碘时砷的催化电流较小，加入碘化钾后电流迅速增大，直至 0.2 *M* 碘化钾浓度后电流趋于恒值. 这里选用 4*N* 硫酸-4 μgTe/ml-0.2 *M* 碘化钾.

(3) 起始扫描电位对砷催化电流的影响见图 2，当扫描电位低时，砷催化电流前峰形

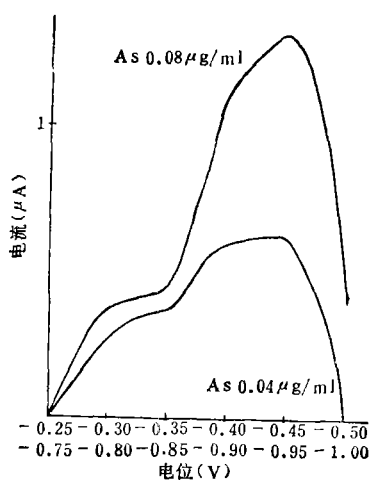

图 2　不同扫描电位砷的催化电流

杂乱，在 −0.4 ⟶ −0.9 伏特扫描时电流较大而稳定. 峰形良好，而扫描电位比 −0.45 ⟶ −0.95 伏特更负时，催化电流降低或不呈现. 仅有碲的还原电流峰.

(4) 干扰元素的影响，碘化铅吸附电流峰较砷峰电位正，碘化镉吸附电流峰较负，峰电位相差较少，量大时能影响砷的峰电流. 铁量多时析出碘多. 影响峰形. 锡峰电位与铅相近，亦不宜存在量过多. 实验当砷量为 0.04 μg/ml 时. 允许铅 0.4 微克，镉 0.4 微克，铜 1.6 微克，铊 4 微克，镍、钴 4 微克，铁 40 微克存在，而不影响砷的测定. 故生物样取 1 克，土壤样取 0.1 克时可不分离干扰元素而直接测定砷. 并可在标准溶液中加入一定量铁后抵消铁的影响.

(5) 砷催化电流的性质　汞柱高度在 30—60 厘米范围内，砷催化电流与汞柱高度成直线相关，汞柱升高电流增大.

温度由 22°—40℃ 范围内变动，砷催化电流随温度升高而降低，当温度超出 45℃时，砷的催化电流消失. 在 30—40℃ 范围内砷催化电流的温度系数为 −8.3% 至 −12.3%/℃，砷浓度增大，温度系数更大，故分析时温度宜低于 30℃，并且应该严格控制温度.

加入动物胶 0—0.008% 时，砷催化电流随动物胶量的增加而降低.

从表面活性剂对砷催化电流的影响，砷

表 1　部份粮食样品分析结果

样品号	种类	加砷 (μg)	测出砷 (ppm)	回收率%	砷比色法 (ppm)
1	大麦	0	0.67		0.63
1	大麦	1	1.60	93	
2	大麦	0	0.53		0.56
2	大麦	1	1.40	87	
3	大米	0	0.13		0.20
3	大米	1	1.07	94	
4	大米	0	0.13		0.09
4	大米	1	1.13	100	
5	大米	0	0.10		0.08
5	大米	1	1.07	97	

催化电流的温度系数为较大的负值，以及汞柱高度与砷催化电流成线性关系等现象分析[2]，可以初步认为是吸附催化电流。

（6）粮食样品分析结果。

三、结 论

1. 在 $4N H_2SO_4$-0.2 MKI-4μgTe/ml 体系中导数示谱极谱测定砷时 $E_p = -0.57$ 伏特．其电流性质为吸附催化电流。

2. 硫酸浓度在 4N 时，砷峰电流较高，硫酸浓度增大或减少，皆使电流下降．加入碲量以 4 μg/ml 为宜．碘化钾加入量在 0.2—0.4M 范围内砷峰电流稳定。

3. 控制不同扫描电位产生不同砷峰电流，采用 −0.4→−0.9 伏特扫描时峰电流稳定．灵敏度亦较高。

4. 砷峰电流的温度系数很大，将近 10%/℃，应在分析过程中严格控制温度。

5. 当含有 10 微克铅和镉，100 微克铊、镍和钴，40 微克铜，3 毫克铁时可以在 25 毫升体积中测定 0.2 微克砷．故本法亦能用于测定土壤中的砷．地面水中的砷

参 考 文 献

[1] 馆稔 玲木武夫 音田正己，环境的科学，第 202 页，科学出版社，第 2 版，1982 年。

[2] 高小霞 姚修仁，铂族元素的极谱催化波，第 16 页，99 页，科学出版社，1977 年。

用高速动态显微摄影法测定水流中的微粒

严 伟

（上海自来水公司）

测定水和废水中的微粒，如泥沙、絮凝体、微生物等在水流中的形状、大小以及在水中的含量和分布，对环境监测及水和废水的处理是十分重要的．本文所介绍的动态高速显微摄影法能在不影响水中微粒所处的水流环境下，精确测定水中微粒的形状、大小、数量和微粒变化的过程。

一、原 理

流动水流中的微粒由于受到各种力的作用，始终处在运动中．根据拍摄运动物体的原理，摄影机快门启闭的速度，即曝光时间（光线与摄影胶片接触的时间）的长短，决定了拍摄运动物体是否会获得成功的关键．因为运动物体在摄影机快门打开的这段时间内，相对于胶片总是移动着的，所以，若要得到影象清晰的照片，必须把曝光时间缩短到在快门打开的瞬间，使由于物体运动而在胶片上造成的影象移动小到人的视力不能觉察的程度．一般把这个影象允许移动量 δ_1 规定为须小于 0.1 毫米，如大于 δ_1，影象就会模糊不清。

由于水中微粒的体积很小，例如絮凝体的大小约 1 微米—1 毫米，须由显微镜放大后方可测量．但显微放大不仅放大了微粒，而且也放大了微粒的运动速度，则运动微粒在摄影时的影象移动量是：

$$\delta = tV\beta \qquad (1)$$

式中：δ——照片上影象的移动量，毫米；

t——曝光时间，秒；

V——微粒在水中的运动速度，毫米/秒；

β——显微放大倍数；

由上式可知，如果影象移动量取 $\delta_1 = 0.1$