

些问题,有待进一步改进和完善。

本工作蒙长春应化所金凤鸣、莫胜钧、庄文德、罗淑梅等同志和吉林大学金钦汉老师的支持和指导,特此致谢。

#### 参 考 资 料

- [1] 钟攸兰, 分析化学, **3**, 55(1975).  
[2] Midgett, M. R., Fishman, M. J., *Atomic*

*Absorption Newsletter*, **6**, 128 (1967).

- [3] 松尾力、志田惇一等, 分析化学(日), **24**, 723 (1975).  
[4] 日色和夫、应和尚等, 分析化学(日), **25**, 122 (1976).  
[5] Yanagisawa, M. et al. *Mikrochim Acta*, **3**, 475 (1973).  
[6] 河野隆年, 分析化学(日), **22**, 55 (1973).  
[7] 后藤尚、神马谕, 分析化学(日), **23**, 517(1974)  
[8] 庄文德, 分析化学, **3**, 343(1975).

## 脉冲极谱溶出法测定纯水中痕量汞

汪尔康 李爱国\* 张寿松

(中国科学院应用化学研究所)

汞的玻璃炭电极极谱溶出法已有一些工作发表<sup>[1-4]</sup>,但汞的脉冲极谱溶出法测定尚未见到报导。我们在前人及普通极谱溶出法测定汞的工作基础上,用自装 JP-MI 型脉冲极谱仪,最大灵敏度为  $5 \times 10^{-11}$  安培/格即  $2 \times 10^{-11}$  安培/毫米<sup>[5,6]</sup>,对汞在旋转玻璃炭电极<sup>[7,8]</sup>上的溶出极谱性能进行了试验,并对纯水中极痕量的汞进行了测定。实验中用烧结玻璃隔膜式电解池,Ag/AgCl, 0.1MKCl 为参比电极。汞的标准溶液由氯化汞溶于 1M 硝酸配制成 1 毫克/毫升,再取此溶液用 1M 硝酸稀释。在低浓度汞试验时,每次均新稀释配制。

与普通极谱溶出法一样,为避免通常银的溶出峰与汞重叠而干扰汞的测定,用 1M 硫氰酸钾为底液,银和汞的溶出峰可以分开。我们选择了 1MKCNs + 0.02MHNO<sub>3</sub> 为汞溶出的底液。由于用了氯化银参比电极,且试剂空白中含有痕量银离子,也记录了银的脉冲极谱溶出曲线。通常情况下汞的溶出峰约为 -0.2 伏,银的溶出峰约为 -0.3 伏。由于在辅助离子存在下,例如铜、铅或镉离子,有利于汞的富集,能得出较稳定重现的结果<sup>[1,2]</sup>,在实验中我们附加了一定量的镉离子

作为辅助离子。

含汞的底液在 H 型隔膜电解池中,在通氮搅拌及电极旋转条件下于 -1.2—-1.4 伏预电解富集 5 分钟后,由 -0.8 伏起始记录汞的脉冲极谱溶出曲线。

在试验中玻璃炭电极的处理是实验结果取得再现性的首要条件。我们采用(1)先以稀硝酸再以酒精、石英蒸馏水洗电极或(2)先以 5% 氢氧化钠再以苯、酒精洗电极。在清洗电极中均用滤纸擦净电极表面。每记录完一次脉冲极谱曲线后,在 +1.0 伏静置 2—3 分钟,使可能留存在电极表面的电析物溶完,然后再准备进行下一次试验。

### 1. 峰电流与预电解富集电位的关系

预电解富集电位对汞和银的溶出峰电流的影响列于图 1。电解电位正于 -0.9 伏时,汞和银的溶出峰均不能呈现。电解电位负于 -1.2 伏时,汞和银的溶出峰均不再随电解电位明显变化。为了记录出较稳定重现的汞和银的溶出峰,选择预电解电位 -1.2—-1.4 伏是合适的,起始记录的电位在 -0.5—-1.2

\* 湖北襄樊市环保监测站

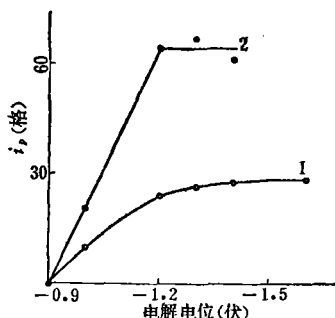


图1 汞和银的峰电流与预电解富集电位的关系  
(1MKCNs, 0.02M $\text{HNO}_3$ , 0.2 微克/毫升  $\text{Cd(II)}$ , 25 毫微克/毫升  $\text{Hg(II)}$ ,  $\Delta E=25$  毫伏,  $t_{\text{预放}}=20$  毫秒,  $t_{\text{预门}}=20$  毫秒,  $t_{\text{延迟}}=0.5$  秒 1 分/伏,  $S=1/640$ . 预电解富集时间 5 分钟)

1—Ag(I) 峰, 2—Hg(II) 峰。

伏间对峰电流影响不明显。

## 2. 峰电流与镉离子浓度的关系

在没有辅助离子存在下, 汞溶出的峰高随汞浓度增高而显著增高, 超出线性关系, 具自动催化的特征, 不利于定量测定<sup>[1]</sup>。在一定的辅助离子如  $\text{Cu(II)}$ 、 $\text{Pb(II)}$ 、 $\text{Cd(II)}$  等存在下, 汞的溶出峰高与汞离子的浓度则呈线性关系<sup>[1]</sup>。我们选择  $\text{Cd(II)}$  为辅助离子, 用 25ppb  $\text{Hg(II)}$  进行实验。  $\text{Cd(II)}$  浓度对汞溶出峰高的影响列于图 2。汞溶出峰高随  $\text{Cd(II)}$  浓度增高而增高,  $[\text{Cd(II)}]/[\text{Hg(II)}] > 3$  时, 峰电流即达稳定值, 基本上不再随  $\text{Cd(II)}$  浓度的增高而变化。选择  $[\text{Cd(II)}]/[\text{Hg(II)}] \geq 5$  进行实验是合适的。

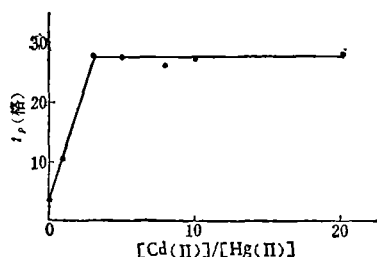


图2 汞的峰电流与  $\text{Cd(II)}$  浓度的关系  
(电解电位 -1.2 伏, 其它条件同图 1)

## 3. 峰电流与预电解时间的关系

用 25ppb  $\text{Hg(II)}$  在 4 毫升体积中进行试

验时峰电流随电解时间的增长而线性增高(图 3)。电解时间延长到 18 分钟时峰电流仍线性地增高。这是与其它离子的情况不同的, 因此, 可延长预电解时间以增高测定的灵敏度。

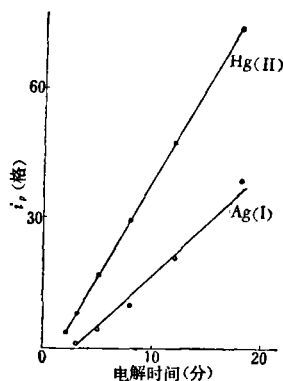


图3 峰电流与预电解时间的关系  
(电解电位 -1.2 伏, 其它条件同图 1)

## 4. 峰电流与扫描速度的关系

汞和银的峰电流均随扫描速度加快而增高(图 4), 但峰电位和半峰宽未见明显变化。峰电流随扫描速度的增加成线性关系。扫描速度太慢时, 在目前预电解 5 分钟的情况下, 峰电流应以  $\frac{5}{5 + v}$  的因子加以校正,  $v$  为扫描起始电位至汞溶出峰间经历的时间。为提高测定灵敏度和加快记录曲线的速度, 选用 1 伏/分的扫描速度是合适的。变更扫描速度时记录纸的转速需良好配合。

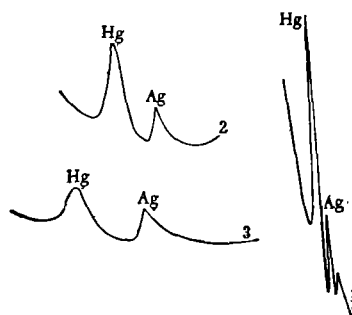


图4 不同扫描速度下汞和银的脉冲极谱溶出曲线  
(条件同图 3, 起始记录电位 -0.5 伏)  
1—1 伏/分, 2—1/3 伏/分, 3—1/7.5 伏/分

## 5. 峰电流与积分放电时间的关系

与其它离子峰电流随积分放电时间的延长而明显下降的情况不同,汞和银的峰电流均随积分放电时间的延长而增高(图5)。这与在不含辅助离子下汞的峰高随汞离子浓度增高而反常增高的结果一致,表明汞的电解富集过程具有自动催化的特征。

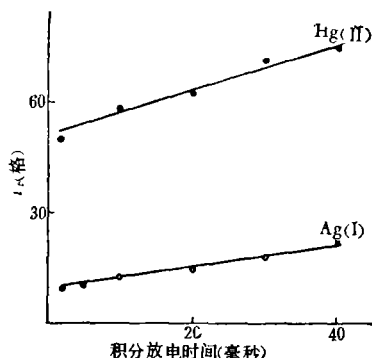


图5 汞和银的峰电流和积分放电时间的关系  
(条件与图3同)

## 6. 峰电流与积分门时间的关系

汞和银的峰电流均随积分门时间由2毫秒至40毫秒增长而线性增高(图6)。为了提高测定灵敏度,可选择较长的积分门时间。

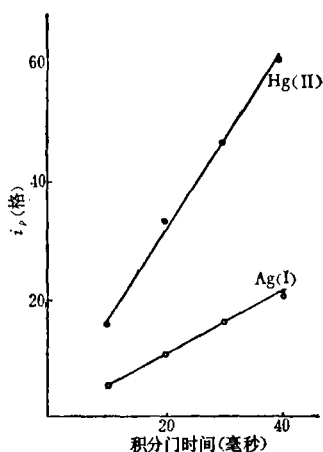


图6 峰电流与积分门时间的关系  
(条件同图3,  $S = 1/1280$ )

## 7. 峰电流与脉冲电压的关系

汞和银的峰电流均随脉冲电压的增大而线性增高(图7),但脉冲电压越小越有利于峰的分辨。由于脉冲极谱仪的灵敏度足够高,为了使汞和银的峰有较好的分辨,对于汞的测定选用  $\Delta E = 10$  毫伏是合适的。

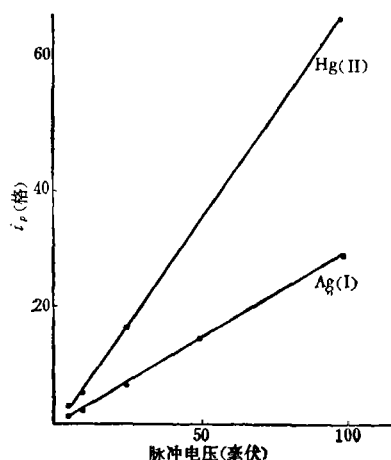


图7 峰电流与脉冲电压的关系  
(条件同图3,  $S = 1/2560$ )

## 8. 峰电流与汞离子浓度的关系

图8列出峰电流与汞离子浓度( $10^{-9}$ — $10^{-7}$ 克/毫升)的线性关系。由于用了氯化银参比电极,借隔膜与分析液分开,同时试剂中即含有达 ppb 级的银离子,此外,实验室中存有较多量的汞和汞离子,试验中有时受到沾污,空白高低有时不一,甚至达 ppb 级。在低浓度实验时,均扣除空白。在目前情况下,严

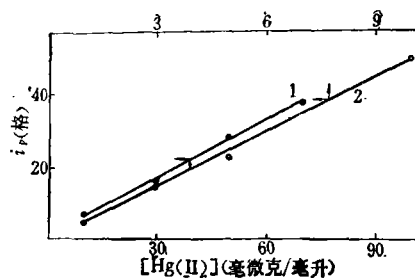


图8 峰电流与汞离子浓度的关系  
(条件同图3,  $\Delta E = 10$  毫伏)  
1—— $S = 1/320$ , 2—— $S = 1/80$

格控制空白和银离子浓度,可测定低于 1ppb 的汞。1ppb 汞离子富集 5 分钟,脉冲极谱仪灵敏度用 1/80,  $\Delta E = 10$  毫伏时峰高 6 小格。按此推测,在严格控制空白,适当延长富集时间,测定汞的浓度低达  $10^{-10}$ — $10^{-11}$  克/毫升是可能的。

### 9. 共存离子干扰

经普通极谱溶出法实验(表 1)表明, Cu(II), Pb(II), Sn(II), Bi(III), Co(II), Ag(I),

表 1 共存离子的干扰

| 共存离子含量<br>(微克/毫升)                              | Hg (II)(毫微克/毫升) |     |     |
|------------------------------------------------|-----------------|-----|-----|
|                                                | 加入量             | 测得量 | 偏差  |
| Cu(II) 0.1                                     | 40              | 39  | -1  |
| Pb(II) 0.1                                     | 40              | 39  | -1  |
| Fe(III) 0.3                                    | 40              | 40  | 0   |
| Fe(III) 1                                      | 40              | 35  | -5  |
| Sn(II) 0.1                                     | 40              | 38  | -2  |
| Bi(III) 0.01                                   | 40              | 39  | -1  |
| Co(II) 0.1                                     | 40              | 39  | -1  |
| Ag(I) 0.04                                     | 40              | 41  | +1  |
| Cr(VI) 0.2                                     | 40              | 39  | -1  |
| Mn(II) 0.1                                     | 40              | 38  | -2  |
| Zn(II) 0.2                                     | 40              | 38  | -2  |
| KCl $1 \times 10^4$                            | 40              | 23  | -17 |
| KCl $1 \times 10^3$                            | 40              | 37  | -3  |
| K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> $1 \times 10^4$ | 40              | 50  | +10 |
| K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> $2 \times 10^3$ | 40              | 38  | -2  |

Cr(VI), Mn(II) Zn(II) 等对汞的测定均无明显干扰, Fe(III) 含量(大于 1 微克/毫升), Cl<sup>-</sup> 含量(大于 1 毫克/毫升), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量(大于 2 毫克/毫升)较大时,使结果偏低。

### 10. 水样分析

在小烧杯中加入 4.9 克 KCNS, 1 毫升 1M HNO<sub>3</sub> 用水样溶解后移入 50 毫升容量瓶中。用水样轻洗小烧杯继续移入容量瓶中, 再加入 2.5 微克 Cd(II) 并用水样稀释至刻度。摇匀。取出部分溶液于电解池中进行脉冲极谱溶出分析, 其结果是石英蒸馏水含汞量 0.4 微克/升, 一次蒸馏水也含 0.4 微克/升。

### 参 考 文 献

- [1] Loung, L., Vydra, F., *J. Electroanal. Chem.* **50**, 379 (1974).
- [2] Ройзенблат, Е. М., Верегина, Т. Н., *ЖАХ* **29**, 2376 (1974).
- [3] Нейман, Е. Я., Никулина, И. Н., *ЖАХ* **29**, 1177 (1974).
- [4] Fuki, R., Huynh-ngoc, L., *Anal. Chim. Acta* **83**, 375 (1976).
- [5] 中国科学院吉林应用化学研究所、吉林省国营 8270 厂脉冲极谱仪研制组, *应用化学* **1**, 47(1975).
- [6] 中国科学院吉林应用化学研究所、吉林省国营 8207 厂脉冲极谱仪研制组, *分析化学* **4**, 242 (1976).
- [7] 吉林省国营 8270 厂、中国科学院吉林应用化学研究所极谱组, *分析化学*, **4**, 242(1976).
- [8] 张寿松, *分析化学*, **2**, 114(1974).

## 氰 对 稻 麦 的 影 响

中国科学院植物研究所二室  
中国农林科学院原子能利用研究所三室

### 一、研究目的和方法

炼焦、电镀、选矿、金属冶炼等多种工业废水中的氰化物, 是水体污染的重要来源之一。氰的毒性较大, 氢氰酸及其简单的盐类(钠、钾盐等)溶解度大、毒性很强。在水体中

氰含量 0.01 毫克/升时, 即不宜作为饮用水, 食物中氰的含量高时, 则引起人畜的中毒。经过处理的含氰废水灌溉农田, 其中的氮、磷、钾及某些微量元素, 有利于作物的生长, 可提高产量。但废水中的氰含量在多大范围内, 才不致造成对环境的污染、对农作物产生有