经验介绍

汞冷原子吸收光度法的应用

朱贵云　买光昕　杨景和　赵晓明
（山东大学化学系）

一、灵敏、快速测定水中氰化物

本文提出了一种间接测定水中痕量氰化物的新方法．Hg^{2+} 与 CN^- 能生成很稳定的络合物，而络合态的汞在一定的测定条件下可以不被还原为原子态的汞，因而可在不分离的情况下，用汞冷原子吸收光度法测定过量的汞，求出氰化物的含量．本法中，氰化物浓度在 0—4.0 ppb 范围内遵守比耳定律，灵敏度为 0.4 ppb，比其它方法[1,2]提高 1—2 个数量级．方法简便、快速，对水样的测定结果表明重复性良好．

（一）仪器和试剂

1. 测汞仪：F-732 型，上海新光仪器厂．

2. 氰化钾标准溶液：1.00 毫升溶液含有 1.00 毫克 CN^-．使用溶液浓度为 1.00 毫升含有 0.10 微克 CN^-．

3. 汞标准溶液：用硝酸汞配 1.00 毫升含有 1.00 毫克汞．使用溶液浓度为 1.00 毫升含有 0.10 微克汞，现用现配．

4. 硫酸肼溶液：浓度为 2%．

5. Zn^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+}、Cr^{3+} 为硫酸盐或硝酸盐．F^-、Cl^-、Br^-、I^-、SCN^-、$CO_3^=$、$S^=$、$S_2O_3^=$ 等均为钠盐或钾盐．

（二）工作曲线的绘制

准确吸取浓度为 0.10 微克/毫升氰化物标准溶液 0、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 毫升于 25 毫升比色管中，加入少量蒸馏水，再加入浓度为 0.10 微克/毫升汞标准溶液 5.00 毫升，用水稀释至刻度，摇匀．10 分钟后取上述溶液 4.0 毫升于测汞仪的翻泡瓶中，加入 2.0 毫升 2% 硫酸肼溶液，立即测定，读取光密度，用 ΔD 对 $[CN^-]$ 作图得工作曲线．实验表明，氰化物浓度在 0—4.0 ppb 范围内服从比耳定律．

（三）时间的影响

实验中 $[Hg^{2+}]$ 和 $[CN^-]$ 均极低，我们试验了时间对其稳定性的影响．实验结果是在待测溶液配制完毕后的 40 分钟内稳定性良好．

（四）还原剂用量的影响

试验了三种还原剂：硫酸介质中的 Sn^{2+}，硫酸肼和盐酸羟胺．结果表明，Sn^{2+} 还原能力较强，但介质酸度大，易破坏氰离子和汞的络合物，效果不好．盐酸羟胺还原能力不如硫酸肼．我们选用 2% 硫酸肼作为还原 Hg^{2+} 为 Hg^0 的还原剂，用量为 2.0 毫升．

（五）酸度的影响

酸度影响有两个方面：一是对氰汞络合物稳定性的影响，一是对硫酸肼还原能力的影响．我们在 pH 0.5—4.0 的范围内考察了酸度的影响．适宜的酸度范围在 pH1.6—2.9 间．在我们的操作步骤中，待测溶液酸度若接近中性，如体积是 4.0 毫升，加入 2% 硫酸肼 2.0 毫升时，溶液的 pH 即为 2.0 左右，因此不必用外加酸来调节 pH 值．

（六）外加离子的影响和干扰的消除

实验表明：4 毫克/升的 Cu^{2+}、Co^{2+}、Pb^{2+}、

Zn^{2+}、Cd^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+}、Cr^{3+}、SCN^-、$CO_3^=$；2 毫克/升的 F^-、16 毫克/升的 Cl^- 及大量的 NO_3^- 和 $SO_4^=$ 没有影响.

Ag^+ 有干扰，可用过量的 Cl^- 掩蔽之. Br^- 浓度在 4 毫克/升时，加入 Ag^+ 和过量的 Cl^-，其干扰可以消除. $Fe(CN)_6^{4-}$ 和 $Fe(CN)_6^{3-}$ 有干扰，当它们存在于水样中时，使本法测得值为在该测定条件下的总氰化物含量. $S^=$、I^-、$S_2O_3^=$ 明显地干扰测定. 为消除它们的干扰，我们简化了文献[3]提出的分离操作. 在预先用 $KMnO_4$ 氧化后进行蒸馏时，不用通入空气流，获得了满意的结果，列于表 1.

（七）回收试验及水样测定结果

操作步骤：量取水样 5—20 毫升于 25 毫升比色管中，用稀硫酸调节 pH 至 7 左右，加蒸馏水至 20 毫升，加入浓度为 0.10 微克/毫升的标准汞溶液 5.0 毫升，摇匀. 10 分钟后按绘制工作曲线的操作测定光密度. 求出氰化物的含量. 如水样中有 $S^=$、I^-、$S_2O_3^=$ 等干扰物质，可取 100 毫升水样于 250 毫升蒸馏瓶中，再滴加 0.02*M* $KMnO_4$ 溶液，使水样保持红色，加入 10 毫升 10% 酒石酸溶液蒸馏之. 在 100 毫升容量瓶中加入 2.0 毫升 0.2*N* 氢氧化钠溶液来接受蒸馏液. 蒸馏液达 80—90 毫升时停止蒸馏. 于蒸馏液中加入 0.2*N* 硫酸 2.0 毫升，用水稀释至刻度. 以下操作同上. 计算结果时应减去氢氧化钠等试剂的空白值.

表 1　外加离子的干扰及消除

（溶液体积为 25 毫升，加入 CN^- 量为 0.050 微克）

干扰离子及加入量（微克）		测得 CN^- 量（微克）	误　差（微克）	消除干扰的方法
Ag^+	100	0.015	−0.035	
Ag^+	100			
Cl^-	400	0.048	−0.002	掩蔽
Br^-	100	0.094	+0.044	
Br^-	50			
Ag^+	100			
Cl^-	400	0.050	0	掩蔽
I^-	50	0.089	+0.039	
$S_2O_3^=$	50	0.095	+0.045	
$S^=$	5	0.108	+0.058	
I^-	50			
S_2O_3	50			
$S^=$	5	0.024*	−0.001	改进的蒸馏法
		0.027*	+0.002	

* 加入 CN^- 量为 0.025 微克

测定结果列于表 2.

从表 4 可见，当水样中不含有明显的干扰离子如 $S^=$ 时，可直接进行测定，与蒸馏后测定结果相符. 标准回收率为 90—107%. 八次平均测定结果表明方法的重复性良好，两个水样的相对标准偏差分别为 4.0% 和 2.4%. 样品稍有混浊和有色对本法测定无妨碍.

二、快速测定水中超痕量硫化物

下文介绍一种间接测定水中超痕量硫化

表 2　水样中氰化物的测定与回收试验结果

水样来源	外　观	予处理方法	加入 CN^- 量（微克）	测得 CN^- 量（微克）	回收率（%）	水样中氰化物浓度平均值（ppb）	相对标准偏差(%)
某厂镀件洗涤水水样	稍混浊	不进行予处理	0	0.031,0.031,0.034,0.033 0.032,0.033,0.030,0.031		1.6	4.0
			0.030	0.059,0.059,0.061,0.062	90—102		
			0.050	0.078　0.078			
		改进的蒸馏法	0	0.032,0.030,0.030			
			0.020	0.051　0.054	99—107		
工厂排水沟水样	淡绿色	不进行予处理	0	0.083,0.085,0.083,0.086 0.086,0.083,0.082,0.086		4.2	2.4

物的方法．由于 Hg^{2+} 与 $S^{=}$ 能生成非常稳定的化合物 HgS，在测定条件下化合态的汞可以不被还原为原子态汞，因而在不分离的情况下用汞冷原子吸收光度法测定过量的汞，求出硫化物的含量．实验表明硫化物浓度在 0—1.0 ppb 范围内遵守比耳定律，灵敏度为 0.1 ppb，比其它方法[4-8]提高 2—3 个数量级．方法简便、快速、重复性良好．

（一）仪器与试剂

1. 测汞仪：F-732 型，上海新光仪器厂．

2. 硫化钠标准溶液：称取 0.7491 克分析纯硫化钠（$Na_2S \cdot 9H_2O$），溶于蒸馏水中，稀释至 1000 毫升．取此液 10 毫升加 2*N* 醋酸锌 2 毫升，以蒸馏水稀释至 100 毫升，得 1.00 毫升含有 0.010 毫克 $S^{=}$ 的标准溶液；使用时必须摇匀．使用溶液为 1.00 毫升含有 0.010 微克 $S^{=}$．此液需现用现配．

3. 汞标准溶液：用硝酸汞配 1.00 毫升含有 1.00 毫克汞．使用溶液浓度为 1.00 毫升含有 0.50 微克汞．现用现配．

4. 硫酸肼溶液：浓度为 1.5%．

5. Co^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+}、Cr^{3+} 皆为硫酸盐或硝酸盐．PO_3^{3-}、Cl^-、Br^-、I^-、SCN^-、$S_2O_3^{=}$、CN^- 等均为钠盐或钾盐．

（二）工作曲线的绘制

准确吸取浓度为 0.010 微克/毫升硫化物标准溶液 0、0.40、0.80、1.20、1.60、2.00 毫升于 25 毫升比色管中，加蒸馏水至 20 毫升，再加入浓度为 0.50 微克/毫升汞标准溶液 2.00 毫升．用蒸馏水稀释至刻度，摇匀．5 分钟后，取上述溶液 4.0 毫升于测汞仪的翻泡瓶中，加入 0.7*N* 硫酸 1.0 毫升 1.5% 硫酸肼溶液 2.0 毫升，立即测定，读取光密度．用 ΔD 对 $[S^{=}]$ 作图得工作曲线．实验表明，硫化物浓度在 0—1.0 ppb 范围内服从比耳定律．

（三）时间的影响

实验中 $[Hg^{2+}]$ 和 $[S^{=}]$ 均极低，我们试验了时间对其稳定性的影响．实验表明，在待测溶液配制完毕后的 30 分钟内稳定性良好．

（四）还原剂用量的影响

我们选用硫酸肼作为还原剂．本文用 1.5% 硫酸肼 2.0 毫升．

（五）酸度的影响

酸度影响有两个方面：一是对硫化汞稳定性的影响；一是对硫酸肼还原能力的影响．我们在 pH 0—3.5 范围内考察了酸度的影响．适宜的酸度范围在 pH 0.5—2.0 间．我们采用 pH 1.0 左右．测定时，如待测溶液取 4.0 毫升，硫酸肼为 2.0 毫升，则加入 0.7*N* 硫酸 1.0 毫升即可使溶液的酸度在 pH1.0 左右．

（六）外加离子的影响和干扰的消除

实验表明：0.2 毫克/升的 Cu^{2+}；4 毫克/升的 Zn^{2+}、Co^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+}、Cr^{3+}、

表 3　水样中硫化物的测定与回收试验结果

水样来源	外　观	予处理方法	加入 $S^{=}$ 量（μg）	测得 $S^{=}$ 量（μg）	回收率 %	水样中硫化物浓度平均值 ppb	相对标准偏差%
井　水	无色、澄清	不进行予处理	0	0.0134,0.0130,0.0124 0.0132,0.0134,0.0132		0.66	3.0
			0.0050 0.0080	0.0174,0.0182,0.0176,0.0185 0.0210,0.0207,0.0207,0.0203	93—104	0.66	
		挥发分离	0				
排沟水	乳浊、土黄色、有油味	挥发分离	0	0.0084,0.0094,0.0090 0.0092,0.0086,0.0088		1.8	4.6
			0.0050	0.0130	90—94		
			0.0080	0.0182			

PO_4^{3-}、Br^-、SCN^-；40 毫克/升的 Cl^- 及大量的 NO_3^-、$SO_4^=$ 对本法没有影响．I^-、$S_2O_3^=$、CN^- 明显地干扰测定．CN^- 可用挥发法与硫化物分离，以消除其干扰．

（七）回收试验及水样测定结果

操作步骤：量取5—20毫升水样于25毫升比色管中，用稀硫酸调节pH至7左右．加入2.0毫升浓度为0.050微克/毫升的汞标准溶液，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀．五分钟后按绘制工作曲线的操作测定水样中的硫化物含量．如水样中有氰化物，可取100毫升水样，加入 Pb^{2+} 1毫克以固定硫化物．再加入pH4的醋酸—醋酸钠缓冲溶液10毫升，加热至沸，挥发10分钟．冷却，将水样稀释至100毫升．以下操作同上．

测定结果列于表3．从表3可见，当水样中不含有明显的干扰离子如氰化物时，可直接进行测定，与挥发分离氰化物后测定结果相符．标准回收率为90—104%．多次平行测定结果表明方法的重复性良好．两个水样六次和八次平行测定的相对标准偏差分别为3.0%和4.6%．样品稍有混浊和有色不妨碍本法的测定．

参 考 文 献

[1] Bark, L. S. and Higson, H. G., *Analyst*, **88**, 751(1963).
[2] Danchik, R. S. and Boltz, D. F., *Anal. Chim. Acta*, **49**, 567(1970).
[3] 田中善正、尾堂顺一，分析化学(日)，**24**，174(1975).
[4] 中国医学科学院卫生研究所，水质分析法，北京，1973年.
[5] WPCF, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 13th ed. 1971.
[6] 中村俊夫，分析化学(日)，**22**，691(1973)，C. A.，**79**，142634q (1973).
[7] Okutaui, T., et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1386(1967).
[8] 奥谷忠雄等，日本化学杂志，**86**，1149(1965).

用携带式玻璃环炉检测箱现场监测大气中氯化氢

耿信笃　杨德玉　董万金　余登发

（西北大学化学系）

空气中有害成分的检测方法颇多，但能用于现场监测的却少．环炉法[1]是一种价廉、操作简便的快速分析方法，在 10^{-9}—10^{-6} 克的范围内，其灵敏度和准确度与经典的仪器分析方法相比不相上下[2]．国外已用此法作过数十种有害成分的监测，并试制出多种玻璃环炉[3-5]．日本千叶淳设计制作了携带式玻璃环炉[6]．我们在此基础上作了改进，制作了携带式玻璃环炉检测箱，可在缺水短电的野外、现场作某些成分的监测工作．

本文以测空气中氯化氢为例，说明了此检测箱的构造、性能及操作方法，并将现场监测结果与比色法作了比较．

检测箱的结构和性能

此检测箱由玻璃环炉及附件；加热及照明装置；采样设备；试剂及其它附件和外壳共五部分组成．

1. 玻璃环炉及附件

环炉是由“GG-17”或“上海-95”硬质玻璃吹制而成．它是外径55毫米、高60毫米、内径20毫米的具冷凝支管的空心园柱体．环炉顶部工作面要求磨平，内园必须园而锐．中心内园柱体深度35毫米，内放照明电珠．工作时，安上高110毫米的螺旋形冷凝管一支．