

氟是接触氟的敏感指标;实验开始 35 天时取骨测氟,投药组为 672ppm,对照组为 308ppm,均属正常范围。随着实验的延续,骨氟含量逐渐累积。九个月时投药组为 3808ppm,对照组为 434ppm。在实验结束时,投药组为 4800ppm (3268—5307ppm),对照组为 972ppm。骨氟达 3000ppm 以上为明显的氟病指征<sup>[3]</sup>,因而判定投药组六只山羊已全部发生了慢性中毒,对照组健康正常。在氟安全区同群放牧的两组山羊,所以出现了上述不同的结果,显然是由于人工投服氟化钠所致。

### 三、对生长发育的影响

图 3 表明,实验初两组山羊体尺相近,当实验结束时,投药组比对照组体尺小,经统计处理,体长、体高两组之间无明显差别 ( $p > 0.05$ ),但胸围出现了显著差异 ( $t =$

2.51  $p < 0.05$ )。从图 4 可知,实验初投药组比对照组重 1.6kg,实验末反而比对照组少了 3.8kg,体重两组间亦出现了明显差别 ( $t = 2.33$   $p < 0.05$ )。同时发现在冬末春初缺草季节(即 1980 年 3 月),投药组减重比对照明显,这可能是因其采食干草咀嚼困难,处于饥饿状态,过多消耗机体贮备的结果。由表 4 和表 5 明显看出,投药组体尺和体重的绝对增加值、相对增加值及增长系数都比对照组少。可见,氟化钠慢性中毒使山羊生长发育受阻,经济价值下降。

### 参 考 文 献

- [1] Smith, F. A. and H. C. Hodge, Crit. Rev. Environ. Control, 9(1), 1—25(1979).
- [2] 甘肃省兽医研究所,兽医科技资料, 3, 26(1976).
- [3] 甘肃省兽医研究所,兽医科技资料, 3, 84(1972).

## 差示分光光度法测定大气中氮氧化物

程 德 润      吕 余 刚

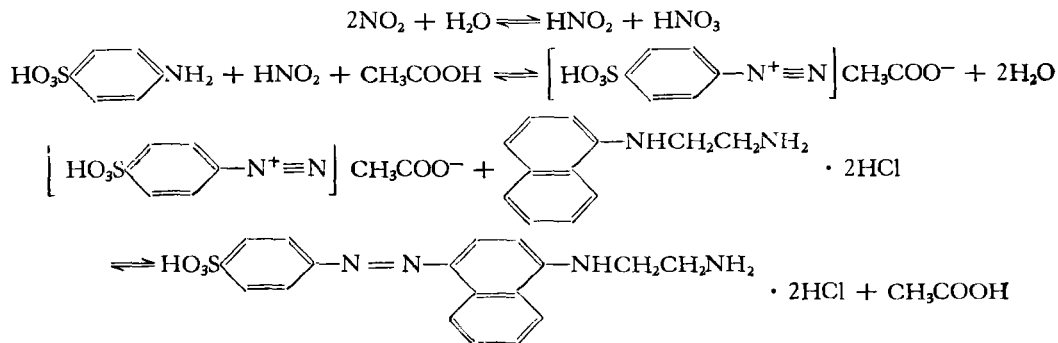
(西北大学化学系)

测定氮氧化物的方法有化学发光法、氧化还原法、库仑法和比色法<sup>[1,2]</sup>。细原匡一等人曾用差示吸光光度法测定过  $\text{NO}_2$  的高浓度溶液<sup>[3]</sup>。我们用国产 751 分光光度计、以差示法测定  $\text{NO}_2$  的低浓度溶液,可检测到

0.1ppb.

### 一、原理

氮氧化物通过氧化吸收液生成亚硝酸,亚硝酸与氨基苯磺酸起重氮化反应,再与盐酸萘乙二胺偶合显色,最后,用差示法测定。



## 二、仪器与试剂

### 仪器

- (1) 751 分光光度计 (上海分析仪器厂)
- (2) CD-1 型携带式大气采样器

### 试剂

(1) 0.1% 盐酸萘乙二胺溶液 称取 50 毫克盐酸萘乙二胺, 溶解于 50 毫升离子交换水中。

(2) 吸收液 称取 5 克对氨基苯磺酸, 溶解于 800 毫升离子交换水中, 待全部溶解后, 加入 50 毫升冰醋酸和 50 毫升 0.1% 盐酸萘乙二胺溶液, 10 毫升丙酮 (防止  $\text{SO}_2$  干扰), 用离子交换水冲至 1 升, 放入棕色磨口瓶中。

(3) 亚硝酸钠标准液 称取 0.15 克分析纯的亚硝酸钠溶于水中, 倒入 1 升容量瓶中, 用水冲至刻度。再取一定量, 配成  $5 \times 10^{-9}$  克/毫升溶液。

(4) 氧化管 5 份 (重量)  $\text{CrO}_3$ , 加水少量, 调成糊状, 和 95 份 (重量) 处理过的砂子 (将 20—30 目的  $\text{SiO}_2$  用 1:1 盐酸搅拌处理, 用水冲至中性, 在  $105^\circ\text{C}$  烘干) 混匀, 烘干。装入氧化管中, 两端用脱脂棉塞紧。

## 三、条件试验

### 1. 显色溶液的吸收曲线

取标准样品, 加显色剂显色, 在不同波长下测光密度, 绘出吸收曲线, 如表 1 和图 1。可以看出, 最佳波长为 550 毫微米。

表 1 不同波长下的光密度

| 波长 (nm) | 光密度   | 波长 (nm) | 光密度   |
|---------|-------|---------|-------|
| 480     | 0.025 | 540     | 0.137 |
| 490     | 0.054 | 545     | 0.138 |
| 500     | 0.080 | 550     | 0.140 |
| 510     | 0.100 | 555     | 0.136 |
| 520     | 0.116 | 560     | 0.120 |
| 530     | 0.128 | 570     | 0.080 |
| 535     | 0.134 | 580     | 0.040 |

### 2. 显色时间

取  $5 \times 10^{-9}$  克/毫升标准溶液 5 毫升, 加

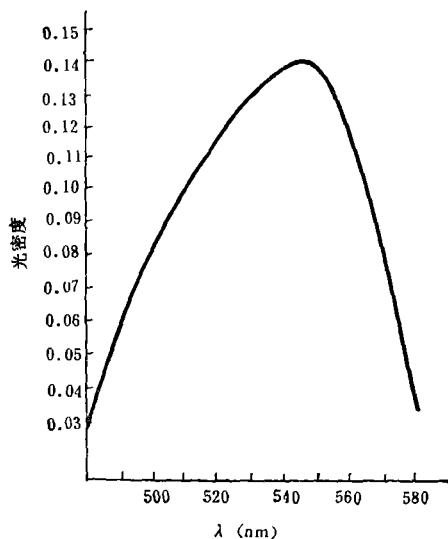


图 1 不同波长的光密度

10 毫升显色剂, 在容量瓶中配成 50 毫升溶液。放置不同时间, 测光密度。如表 2 和图 2 所示。

表 2 在不同显色时间测得的光密度

| 显色时间  | 光密度   |
|-------|-------|
| 10 分  | 1.060 |
| 20 分  | 1.260 |
| 25 分  | 1.290 |
| 30 分  | 1.320 |
| 40 分  | 1.320 |
| 1 小时  | 1.320 |
| 2 小时  | 1.320 |
| 10 小时 | 1.320 |
| 24 小时 | 1.320 |

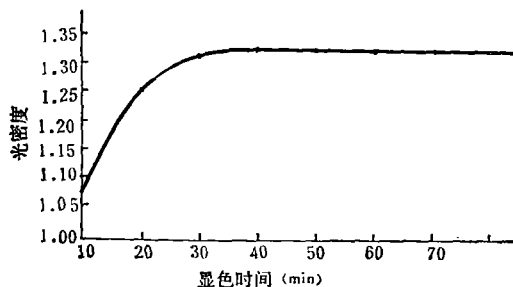


图 2 显色时间与光密度

由表 2 和图 2 看出, 30 分钟显色完全, 24 小时内颜色稳定。

表 3 显色剂用量与光密度

| 显色剂用量(ml) | 1     | 2    | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14    |
|-----------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 光 密 度     | 0.420 | 0.85 | 1.000 | 1.100 | 1.150 | 1.250 | 1.300 | 1.300 | 1.350 | 1.350 | 1.350 | 1.350 | 1.350 | 1.350 |

表 4 不同浓度标准溶液的光密度

| 取 $5 \times 10^{-9}$ g/ml 标准溶液的毫升数 | 1                   | 2                   | 3                   | 4                   | 5                   | 6                   | 7                   | 8                   | 9                   |
|------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 配成 50ml 标准溶液的浓度 (g/ml)             | $1 \times 10^{-10}$ | $2 \times 10^{-10}$ | $3 \times 10^{-10}$ | $4 \times 10^{-10}$ | $5 \times 10^{-10}$ | $6 \times 10^{-10}$ | $7 \times 10^{-10}$ | $8 \times 10^{-10}$ | $9 \times 10^{-10}$ |
| 光 密 度                              | 0.014               | 0.043               | 0.085               | 0.145               | 0.200               | 0.250               | 0.310               | 0.380               | 0.500               |

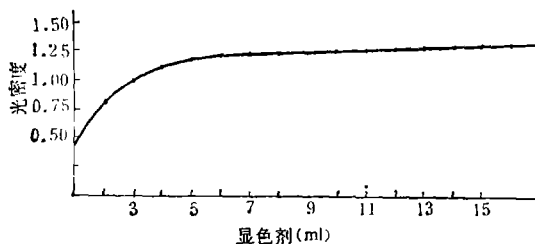


图 3 显色剂用量与光密度

3. 显色剂用量: 取浓度为  $5 \times 10^{-9}$  克/毫升的标准溶液 5 毫升, 加入不同量显色剂, 在量瓶中配成 50 毫升溶液, 显色 30 分钟, 测光密度, 如表 3 和图 3。

由表 3 和图 3 看出, 用 10 毫升显色液即可。

#### 四、标准曲线

1. 设溶液的光密度为  $R$ , 透过透光度为 100% 的溶液后, 光的强度为  $I_a$ , 透过透光度为 0% 的溶液后, 光的强度为  $I_b$ , 二溶液的浓度分别为  $c_a$  和  $c_b$ 。

在高浓度法中:

$$c = c_a - \frac{1}{2.303K_b} \ln \frac{R}{100} \quad [4]$$

溶液浓度  $c$  对  $\frac{R}{100}$  是直线关系。

但在痕量分析中:

$$c = -\frac{1}{2.303K_b} \ln \left[ \frac{R}{100} (1 - e^{-2.303K_b c_b}) + e^{-2.303K_b c_b} \right] \quad [4]$$

溶液浓度  $c$  对光密度不是直线关系。

2. 取标准溶液配成系列, 测光密度, 作标准曲线, 如表 4 和图 4。

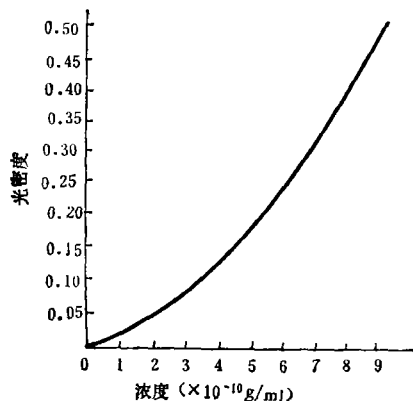


图 4 标准曲线

#### 3. 标样与标准曲线对照

取不同浓度标样, 测其光密度, 再查浓度, 如表 5 表示。

#### 五、大气中氮氧化物测定

用采样器以 0.3 升/分的速度使大气依次

表 5 标样浓度与标准曲线对照

| 标样浓度 (ppb)       | 0.15 | 0.30 | 0.40 | 0.50 | 0.60 | 0.80 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|
| 从标准曲线上查的浓度 (ppb) | 0.14 | 0.30 | 0.38 | 0.47 | 0.60 | 0.83 |
| 误 差 (%)          | +6.6 | 0    | +5.0 | +6.0 | 0    | -3.7 |

表 6 吸 数 效 率

| 吸数时间(分) |     | 20   | 20   | 20   | 20   | 20   | 20   | 20   | 20   |
|---------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 光密度     | A 管 | 0.10 | 0.16 | 0.18 | 0.21 | 0.29 | 0.32 | 0.39 | 0.43 |
|         | B 管 | 0    | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.02 |
|         | C 管 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 吸收率%    |     | 100  | 94.1 | 94.7 | 95.5 | 96.7 | 94.1 | 97.5 | 95.6 |

表 7 大气中氮氧化物含量(以 NO<sub>2</sub> 计)

|                  |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 流速 (l/min)       | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   |
| 吸收时间 (min)       | 20    | 20    | 20    | 20    | 20    | 20    | 20    | 20    |
| 光 密 度            | 0.100 | 0.160 | 0.180 | 0.210 | 0.290 | 0.320 | 0.390 | 0.430 |
| 大气中氮氧化物含量 (mg/l) | 1.06  | 1.40  | 1.67  | 1.75  | 2.34  | 2.47  | 2.70  | 2.80  |

通过氧化管(把 NO 氧化为 NO<sub>2</sub>)、缓冲管、三个各装有 10 毫升吸收液的 A、B、C 吸收管,测定三个管中溶液的光密度. 计算 A 管的吸收效率,如表 6.

由表 6 数据看出,在此条件下吸收大气中的氮氧化物,其吸收率都在 90% 以上.

只用一个装 10 毫升吸收液的吸收管,吸收大气中的氮氧化物,其它和测定吸收效率的条件一样,测其光密度,计算 NO<sub>2</sub> 含量,如表 7.

SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、O<sub>3</sub> 对氮氧化物的测定有干扰,可向吸收液中加入 1% (体积比) 丙酮消除 SO<sub>2</sub> 干扰;加入 1% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 消除 NH<sub>3</sub> 的干扰;使气样通过用 MnO<sub>2</sub> 处理的玻璃毛消

除 O<sub>3</sub> 的干扰<sup>[5]</sup>.

## 六、结论

此法吸收率高,可在现场直接采样,适用于监测环境中低含量的氮氧化物.

## 参 考 文 献

- [1] 环境污染分析译文集,第四集,第 15 页 (1977).
- [2] Wada, E. and Ahattori, *Anal. Chem. Acta.*, 56, 233 (1971).
- [3] 细原匡一等,分析化学(日),11, 841 (1962).
- [4] Willard, H. ed., *Instrumental Methods of Analysis*, Third Edition, P. 53, America by Lancaster Pub., 1958.
- [5] Leithe, W., *The analysis of Air Pollutants*, Ann Arbor Science Pub., p. 187, 1971.

# 催化极谱测定地面水中痕量铅\*

陶大钧

(无锡环境保护监测研究所)

刘亚萍 徐 敏

(无锡职工大学)

微量铅的测定通常是应用碘化铅(PbI<sub>2</sub><sup>-n</sup>)络合离子在汞滴电极上的吸附作用,生成铅的吸附催化波<sup>[1-5]</sup>. 为了提高铅的催化电流灵敏度,选择过氧化氢和钒(IV)作

氧化物质,在铅的吸附还原波上叠加动力波以达到提高测定铅的灵敏度.

\* 本文蒙高小霞教授指教,特此致谢.