

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 NO₂ 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 NO₂)、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 NO₂ 含量,如表 7.

SO₂、NH₃、O₃ 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 SO₂ 干扰;加入 1% H₃BO₃ 消除 NH₃ 的干扰;使气样通过用 MnO₂ 处理的玻璃毛消

除 O₃ 的干扰^[5].

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(PbI₂⁻ⁿ)络合离子在汞滴电极上的吸附作用,生成铅的吸附催化波^[1-5]. 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.

本文介绍三个铅的催化极谱体系

I. $0.02MVO^{2+}-0.02MHCl-0.5\%KI-0.1\%$ 抗坏血酸体系

II. $0.02MVO^{2+}-0.02MHCl-0.5\%KI-0.1\%$ 盐酸羟胺体系

III. $0.01MVO^{2+}-0.02MHCl-0.5\%KI-0.1\%$ 抗坏血酸- $0.1\%EDTA$ 体系, 用来监测地面水中 ppb 级的痕量铅。

仪器和试剂

1. Jp-1A 示谱极谱仪, 三电极

2. $5\%KI$ 水溶液(新配制)

3. $0.1MVO^{2+}$ 溶液, 称取 5.85 克偏钒酸铵溶于 300 毫升水中, 加热至全溶, 冷却, 加入 1:1 盐酸 20 毫升, 稍加热, 趁热加入固体抗坏血酸还原至深蓝色(如抗坏血酸过量, 呈现三价钒的绿色时, 亦无妨), 冷却, 用水稀释至 500 毫升。

4. $0.5M$ 盐酸(优级纯)

5. 1% 抗坏血酸或 1% 盐酸羟胺水溶液(新配)

6. 10% 酒石酸水溶液

7. $1\%EDTA$ 二钠盐水溶液

8. 氯化铵(优级纯)

9. 氨水(优级纯)

10. Fe^{3+} 溶液(5 毫克 Fe^{3+} /毫升)

11. 铅标准溶液 称取光谱纯铅粉 0.1000 克于 100 毫升烧杯中, 加入 $1:2$ 硝酸 5 毫升使之溶解后蒸发至干, 加水 50 毫升, 加热溶解, 移入 1000 毫升容量瓶中, 用水稀至刻度, 摇匀, 则每毫升含铅 0.1 毫克, 使用时稀释成每毫升含有 0.1 、 1 、 10 微克铅的溶液。

一、铅催化波的形成和催化电流的灵敏度

第一种体系. 铅的吸附催化波的催化电流和铅的浓度成正比, 我们在 1% 酒石酸- $0.5\%KI-0.3\%$ 抗坏血酸体系, $0.02M HCl-0.5\%KI-0.1\%$ 盐酸羟胺体系及 $0.02M HCl-0.5\%KI-0.1\%$ 抗坏血酸体系中进行了试验, 发现 PbI_2^{2-} 络离子的催化电流比经典极谱

扩散电流灵敏度有所提高, 约为 $5 \times 10^{-7}M$, 但不能满足地面水中痕量铅的分析要求。

第二种体系. 尝试了在铅的吸附催化波上叠加平行动力波, 通常选用过氧化氢或钼(IV) 作为动力反应的试剂, 这二种试剂的还原电位皆在 -0.80 伏以下, 不影响铅的残余电流和峰值电流, 并且能与汞滴上刚还原出的铅反应而提高了铅的催化电流灵敏度. 又对 1% 酒石酸- $0.5\%KI-0.3\%$ 抗坏血酸- $0.01MVO^{2+}$ 体系, 及体系 I 与 II 进行了试验, 发现铅的动力电流比单一 PbI_2^{2-} 络离子的催化电流要大 $50-100$ 倍(图 1, 2), 使灵敏度达到 $5 \times 10^{-9}M$, 这就能满足地面水中痕量铅的分析要求。

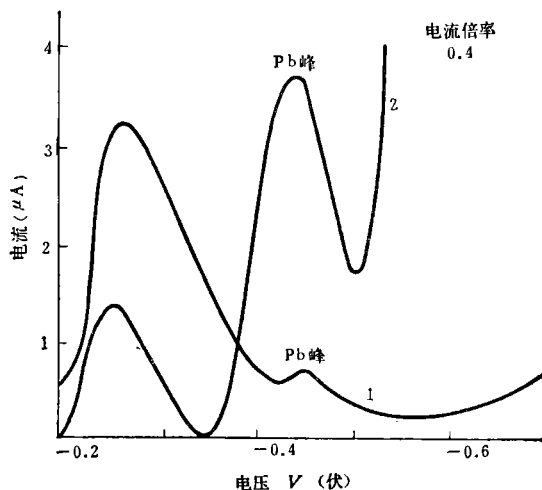


图 1 PbI_2^{2-} 吸附催化波和叠加动力波后的比较
1. $0.02M HCl-0.5\%KI-0.1\%$ 抗坏血酸 ($5\mu gPb/25ml$)
2. 体系 I. ($5\mu gPb/25ml$)

第三种体系. 为消除水样中干扰元素锡、铜等离子所造成的影响, 试加入掩蔽剂 $EDTA$, 使锡、铜的波形后移, 但不影响铅的催化电流, 又在体系 I 和体系 II 中各加 $0.1\%EDTA$ 进行了试验, 发现铅的催化电流仍有较高的灵敏度. 缺点是空白和低含量铅的波形不良, 优点是消除了锡和铜的干扰, 所以本体系对含锡、铜的试样是有利的。

上述三种体系中铅的催化电流均与铅的

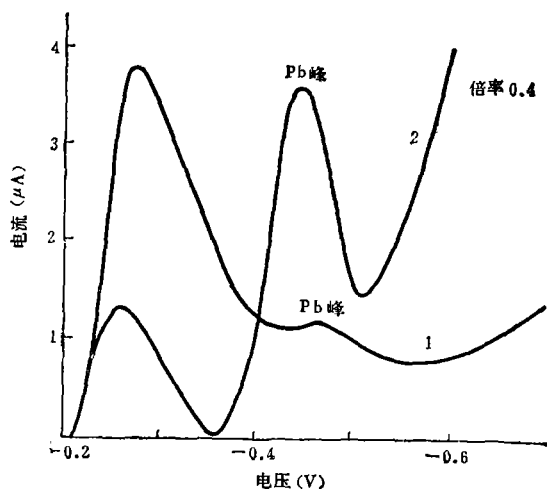


图2 PbI_3^{2-n} 吸附催化波和叠加动力波后的比较
1. 0.02M HCl-0.5% KI-0.1% 盐酸羟胺 (5μgPb/25ml)
2. 体系 II (5μgPb/25ml)

浓度成正比, 可作定量之用, 为了提高灵敏度, 本文选用第二和第三种体系测定痕量铅。

二、用钒 (IV) 作催化体系时的条件试验

1. VO^{2+} 量对催化电流的影响

在 0.04M HCl-0.5% KI-0.1% 抗坏血酸底液中加入不同浓度的 VO^{2+} , 用 50 微克 Pb/25 毫升和 5 微克 Pb/25 毫升作试验, VO^{2+} 量由 0 增加至 0.025M, 铅的催化电流增大 (图 3), 因此选择 VO^{2+} 量可根据情况而定,

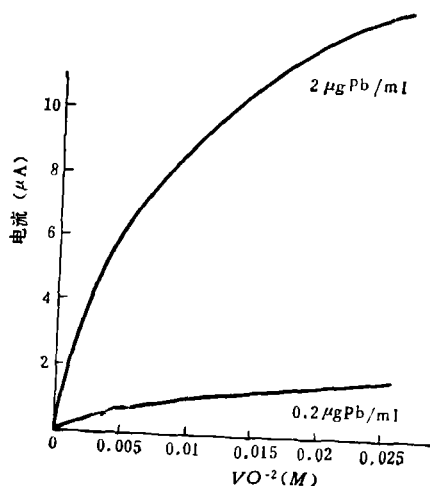


图3 VO^{2+} 量对铅催化电流的影响

一般可选用 0.02M VO^{2+} 作催化剂。

2. KI 量对催化电流的影响

在 0.02M VO^{2+} -0.02M HCl-0.1% 抗坏血酸底液中加入不同量的 KI, 用 5 微克 Pb/25 毫升和 1 微克 Pb/25 毫升作实验, 当 KI 浓度由 0.1% 增至 0.6% 时, 铅的催化电流随之增大 (图 4), 本文选用 0.5% 的 KI 溶液。

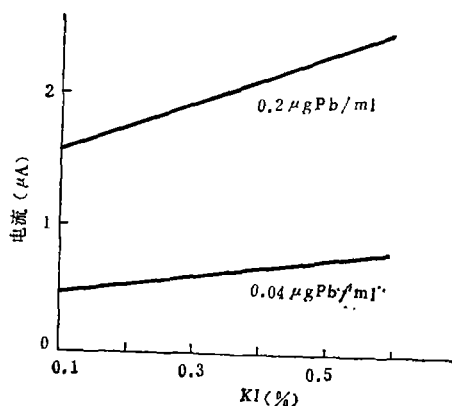


图4 KI 量对铅催化电流的影响

3. 抗坏血酸浓度在 0.5% 以下时, 随抗坏血酸量的增加铅的催化电流稍降低, 考虑到样品中含有 Fe^{3+} , 选用 0.1% 抗坏血酸溶液作还原剂。

4. 盐酸浓度在 0.05M 以内时, 盐酸用量对铅的催化电流影响不大, 为使样品中盐类溶解, 可选用 0.02M HCl。

5. 在体系 I 中铅量与铅催化电流的关系从 0—10 微克 Pb/25 毫升间有线性关系, 未进行更高含量的试验。

三、铅催化电流的性质

1. 峰电流随表面活性物质的增加而减少, 说明原催化活性络离子 PbI_3^{2-n} 在电极上有较强的吸附, 故测定铅时不宜加入表面活性物质。

2. 峰电流随汞柱高度的降低而减少, 基本上与汞柱高度成正比而不是与汞柱高度的平方根成正比, 说明此波具有吸附性质。

3. 峰电流随溶液温度提高而增大, 温度

系数由 $1.17\%/^{\circ}\text{C}$ (55°C) 增加至 $4.44\%/^{\circ}\text{C}$ (25°C)，故属于平行动力波性质，证明此催化电流具有吸附性和平行动力波的性质， I^{-} 浓度增加使吸附电流增大， VO^{2+} 浓度增加动力反应速度增快，因此，可用增加 KI 和 VO^{2+} 浓度的办法达到提高灵敏度的目的。

四、催化电流测定铅时的干扰和分离

由实验可知，5 毫克 Fe^{3+} ，5 微克 As^{3+} ，小于 50 微克 Al ，小量 Ca 、 Mg ，小于 1 微克 Sn^{2+} 及 SO_4^{2-} 、 Cl^{-} 、 PO_4^{3-} 对铅催化电流稍有影响，但当大于 500 微克 Ca 、 Mg 、50 微克 Cu^{2+} 大于 1 微克 Sn^{2+} ，大于 50 微克 Al^{3+} 时能降低或重叠铅的催化电流，而产生干扰。

在地面水中一般存在 50—200ppm 的硬度，故钙、镁超过了允许含量，必须进行分离。

在 $\text{pH}=9$ 的 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 中用氢氧化铁沉淀铅时能分离除去地面水中的杂质，包括钙、镁、铜和有机物，但痕量的砷、锡、铝亦被共沉淀下来，如超过干扰量时，可加少量溴氢酸蒸干除去砷和锡。

实验证明 25 微克铅以下时共沉淀回收率可达 90%—105%，对 20 毫克 Ca ，10 毫克 Mg ，0.5 毫克 Cu 可被分离而不影响铅的催化电流。

五、地面水中痕量铅的分析方法

取水样 500 毫升，加 10 毫克 Fe^{3+} ，加入甲基橙指示剂 1 滴，用浓氨水中和至由红变橙后多加 4—5 滴，为了使沉淀凝集，加入 0.5 克氯化铵，搅匀，静止片刻，待沉淀后进行过滤，沉淀用少许水洗 1—2 次，然后用 5 毫升 0.5M 盐酸溶下，盛于 25 毫升容量瓶中，用水洗滤纸直至容量瓶刻度，摇匀待用。

吸取上述液 10 毫升于 25 毫升容量瓶中，加入 1% 抗坏血酸或 1% 盐酸羟胺 2.5 毫升，摇匀，加入 5% KI 2.5 毫升，0.1M VO^{2+} 5 毫升，加水稀至刻度，在 $-0.2\text{V}-0.6\text{V}$ 间示谱

极谱。

标准溶液 取 $10\mu\text{g}$ 、 $20\mu\text{g}$ 铅和空白均用 500 毫升去离子水稀释，加 10mgFe^{3+} ，与样品同法分离后测定。

表 1 水样分析结果表

水样号	取水样量 (ml)	体系 I 法 Pb (ppm)	体系 II 法 Pb (ppm)
1	200	—	0.002
2	200	0.0023	0.002
3	200	0.0023	0.004
4	200	0.0017	0.003
5	200	0.0029	0.0035
6	200	0.0034	0.004
7	200	0.0114	0.011
8	200	0.016	0.018
9	200	0.0034	0.004
10	200	0.0034	0.0035
11	200	0.004	0.003
12	200	0.0011	0.0035
13	200	0.0034	0.0065
14	200	0.0011	0.002
15	200	0.0011	0.002

表 2 水样分析回收情况

水样号	取样量 (ml)	加 Pb (ppb)	测出 Pb (ppb)	回收%
16	200	0	2.5	
16	200	12.5	12.5	80
17	200	0	1.5	
17	200	12.5	13.5	100
18	200	0	4.5	
18	200	12.5	15.5	88
19	200	0	4	
19	200	12.5	17.5	108
20	200	0	16.3	
20	200	12.5	27.9	93
21	200	0	49.5	
21	200	12.5	58.2	92.3
22	200	0	89.4	
22	200	12.5	96.6	94.1
23	200	0	19.2	
23	200	12.5	32.7	105
24	200	0	18.3	
24	200	12.5	30.8	100
25	200	0	18.3	
25	200	12.5	27.9	86

六、结 论

1. 本文选用 0.02 (0.04) M HCl-0.02 M VO^{2+} -0.5% KI-0.1% 抗坏血酸 (盐酸羟胺) 体系测定铅的吸附电流和平行动力电流, 灵敏度较单一的吸附电流可提高一个数量级以上, 可测定 0.1 微克 Pb/25 毫升, 铅含量由 0—10 微克 Pb/25 毫升时催化电流和浓度成正比, 峰值电位 $E_p = -0.46\text{V}$.

2. 本体系测定铅时, 灵敏度随 KI 和 VO^{2+} 浓度的增加而提高.

3. 本法受温度影响较大, 35°C 以下时, 温度系数大于 $2\%/^\circ\text{C}$, 故每批样品必须同时带上标准和空白.

4. 在体系测定铅时, 大量铁能使催化电流有所降低, 故采用标准和空白时同样加铁进行分离, 以作校正.

5. 本实验对铅的电流性质作了初步探讨, 其电流是以平行动力电流为主, 以吸附电流为基础. 无碘离子存在, 无吸附电流, 也无动力电流.

参 考 文 献

- [1] 高小霞, 高等学校化学学报, 1(1), 1(1980).
- [2] 高小霞, 分析化学, 7(5), 342(1979).
- [3] 陈德真, 地质实验, 第四辑 78(1977).
- [4] 严志弦, 化学学报, 30, 546(1964).
- [5] 胡忠, 分析化学, 8(2), 103, (1980).

空气中痕量锑化氢气体的测定

庄 良 成 杨 蓉 仙

(六机部七—八研究所)

锑化氢 (SbH_3) 是一种无色有臭味的剧毒气体. 当酸性蓄电池充、放电时及在电解铝的废渣中均有大量 SbH_3 放出. 它能引起头晕、头痛、乏力、恶心等中毒症状.

常规化学分析法是把 SbH_3 转变成 Sb^{3+} , 此种分析方法不适用于现场长时间采样和保存. 本法采用二乙基二硫代氨基甲酸银 [简称 SDDC] 吸附在硅胶上作为固态采样管. 根据采样管颜色变化, 可半定量地判断其浓度, 然后把样品倒于比色管中, 加入盐酸和过氧化氢脱吸, 用过氧化氢-结晶紫法比色分析. 本法具有操作简单、稳定性好、灵敏度高之优点, 适用于现场采样和实验室分析.

一、实 验 部 分

(一) 原理

过氧化氢-盐酸吸收液把空气中 SbH_3 氧

化成 $[\text{SbCl}_6]^-$ 离子, 与结晶紫形成有色络合物, 再用甲苯萃取. 结晶紫具有良好的选择性和较高的克分子吸光系数, 大量过氧化氢不产生相的干扰, 在 2.0 微克/10 毫升时, 误差不超过 $\pm 5\%$.

(二) 主要试剂的配制

1. 10% $\text{SnCl}_2 \cdot 6\text{N HCl}$ 溶液 20 毫升 称取 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2.62 克加 10 毫升浓盐酸溶解, 再加 10 毫升蒸馏水煮沸至溶液透明.

2. 0.2% 结晶紫乙醇溶液 用 95% 分析纯乙醇 20.0 毫升溶解 2.0 克氯化钾 (AR) 和 2.0 克结晶紫 (AR), 加蒸馏水稀释至 1 升.

(三) 锑标准曲线的绘制

1. 锑标准液的配制

(1) 称取 Sb_2O_3 (AR) 0.0120 克于 10 毫升浓盐酸中溶解, 加 10 毫升蒸馏水稀释, 移至 100 毫升容量瓶中, 用 6 N 盐酸稀释至刻