

果正好能说明城市硫酸盐现场实验中,当阴天有雾时,SO₂ 转化为硫酸盐转化速率增大和下风向硫酸盐浓度增高的现象。

致谢:在本工作中殷兴军、宋文质、沈济参加脱附实验中 SO₂ 测定。孙建华测定氧化物比表面积,特此致谢。

参 考 文 献

[1] Smith, B. M., Wagman, J., Fish, B. R., *En-*

viron. Sci. Technol., **3**, 588(1969).

[2] Cheng, R. T., Corn, M., *J. Air Pollut. Contr. Ass.*, **21**, 138(1971).

[3] Corn, M., Cheng, R. T. *J. Air. Pollut. Contr. Ass* **22**(11), 870(1972).

[4] Chun, K. C., *Environ. Sci. Technol.* **7**(6), 532 (1973).

[5] Judeikis, H. S., *Atmospheric. Pollution.* **245** (1978).

79-1 型伏安分析仪及其性能测试

陆宗鹏 庄群猛 滕可新 谢光国 张东华

(中国科学院环境化学研究所)

伏安分析法具有灵敏、准确、多用途和廉价等优点,是一种重要的痕量分析方法。采用集成电路(微处理机)的极谱仪^[1,2]使测量和读出闭环,仪器的精度和自动化程度显著提高。目前国内已有集成电路快扫描极谱仪^[4,5]和脉冲极谱仪市售^[6]。但用于溶出分析时,前者因充电电流的限制,不能使用太快的扫描速率,因此灵敏度不高。后者的主要缺点是加电压的速率太慢,利用 i_c 随时间衰减比 i_f 快的原理分离 i_c 时, i_f 也稍有损失。最近,线性变电位法的变种如半微分、半积分^[7]、对称双阶波^[8]、阶梯波扫描^[9]、环盘电极溶出^[10]、二次差示溶出^[11]、示差^[12]和导数^[13]溶出技术有所发展。这些技术使用不很复杂的电子线路,从仪器上消除或分离了 i_c ,可以在较快的扫描速率下获得较高的信噪比,其中尤以导数技术引人注目。二次导数波基本上消除了充电电流的影响,它的峰高还与扫描速率的 $\frac{5}{2}$ 次方、电子数的 $\frac{7}{2}$ 次方成正比,它

的灵敏度和分辨率可与微分脉冲极谱法媲美^[15],但分析的速度提高了。我们用国产集成元件装成了 79-1 型伏安分析仪。该仪器具有三电极恒电势装置,能提供较多的可变参数和电压扫描方式,具有一次、二次导数测量、示差和示差导数测量电路,能用于固体电极单池,双池和四电解池溶出分析,也能用于滴汞电极的经典极谱, $i-t$ 曲线和单扫描极谱测定。

一、基 本 原 理

1. 三电极恒电势

在两电极电解池中,电流流过电解溶液时产生 iR 降。因此,工作电极表面的双层电位不同于施加于两电极端的外加电压。尤其高阻抗溶液和大电流通过电解池时,其误差很大,不能为一般的电化学方程允许。在快扫描溶出分析中,电解池溶液的 iR 降能使极谱波变形,溶出峰拖尾,分辨力和灵敏度都会

与 $V^{\frac{1}{2}}n^{\frac{1}{2}}$ 、 $V^{\frac{1}{2}}n^{\frac{1}{2}}$ 成正比, 而常规测量中 i 与 $V^{\frac{1}{2}}n^{\frac{1}{2}}$ 成正比, i_f 不同于 i_c , 是时间的非线性函数, 微分以后获得明显的尖峰. 二次导数波背景平缓, 分辨率高, 也容易测量.

二、仪器结构和电路简介

79-1 型伏安分析仪由主机、旋转电解池和滴汞电极组成, 配用 LZ3 型 X-Y 函数记录仪. 仪器的方框图和电路见图 2 和图 3. 仪器电路简介如下:

1. 波形发生器: 由积分器 A_{12} 、HTL 逻辑电路、正负电平比较器 A_{13} 、 A_{14} , 零电平比较器 A_{15} 及电平转移电路 V_1 、 V_2 、 V_3 组成波形发生器. 当按动扫描启动时, 由与非门 1、2 组成单稳态触发器输出 Ω , 结型场效应管 G_1 夹断, A_{12} 的反向输入电压对积分电容充电.

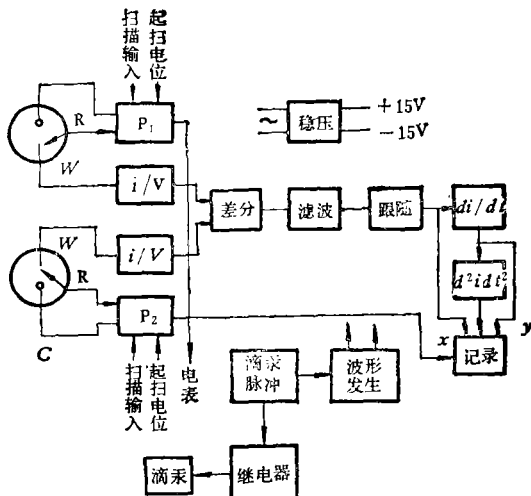


图 2 79-1 型伏安分析仪的方框图

ρ_1 、 ρ_2 ——恒电势器 i/V ——电流/电压转换器

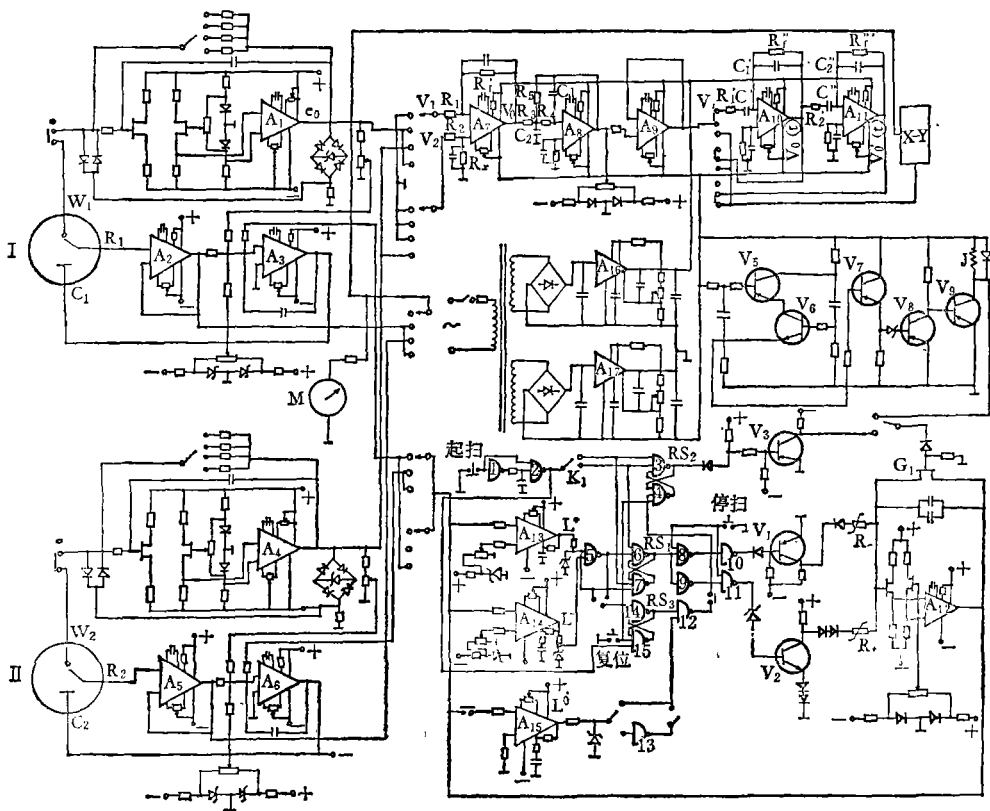


图 3 79-1 型伏安分析仪电路图

如果 RS_1 的输出臂是逻辑 1, V_1 截止, V_2 导通, A_{12} 反相输入负电压, 输出正向扫描。反之 V_1 导通, A_{12} 输出负向扫描。 V_1 、 V_2 的导通与否, 由触发器 RS_1 的输出状态控制。当扫描电压达到正或负极值时, L^+ 或 L^- 通过与非门 5 改变 RS_1 的输出状态, 从而达到 A_{12} 输出电压的扫描方向改变。如果 RS_2 的输出状态不变, 则可进行多周三角波扫描。将 RS_3 和与非门 12 及 RS_2 接通, 可以控制单周扫描, 再接通 L^0 及与非门 13 时, 可以控制单周回旋电压扫描, 扫描电压的斜率分别由电位器 R_- 和 R_+ 调节。扫描长度则由 A_{13} 、 A_{14} 的正向输入电平决定。用于滴汞电极单扫描测定时, 由 $V_s - V_0$ 组成滴汞同步的脉冲定时电路, 控制 G_1 的夹断和导通, 并推动继电器 J 的吸合, 用于击落汞滴, 使滴汞的滴落与 A_{12} 输出的锯齿波电压扫描同步。有关波形发生器中逻辑关系可参阅有关资料^[13,16]。

2. 恒电势器: 由 A_3 、 A_2 构成加法型恒电势器。 A_3 为电压控制放大器, 它通过负反馈回路补偿参考电极与对电极间的溶液阻抗, 通过正反馈回路补偿参考电极与工作电极间溶液的残余阻抗。 A_3 的正相接地, 外加电压与负反馈电压在 A_3 的负输入(虚地点)端相加, 其误差讯号经放大后输出, 及时对外加于对电极上的电压进行调整。 A_2 为电压跟随器, 用来提高电路阻抗, 保证参考电极的电位稳定。 A_3 、 A_6 构成另一组恒电势电路。因此, I、II 电解池的电极电位可以各自独立控制。在 79-1 型四电解池操作的仪器中装有四套同样的恒电势器, 可以同时进行四份样品的电解富集。

3. 电流跟随器: A_1 将工作电极上流过的电流 i 转变为相应的电压 e_0 输出, 即 $e_0 = -iR_f$, R_f 为 A_1 上的反馈电阻, 只有当 $i = i_f$ 时才能保证 i 与 e_0 间的比例关系。因此, 要求选用输入失调电流小的运算放大器, 如 FC54。为保证弱电流测量运算的准确性, 在 A_1 中采用 FET 输入和外部供给偏流的装置。

FET 经严格挑选配对, 以减小因温度变化而引起的漂移; 采用低噪声金属膜电阻, 并在反馈电阻上并联 $0.1\mu f$ 的抗振电容, 降低了输出电压的噪声和振荡。 A_1 的最大输出为 ± 10 伏, 仪器中装有保护电路, 以防止输出过载时 A_1 损坏。

4. 差分放大器: 进行单池测量时, A_7 作为反相输入直流电压比例放大器使用。用于双池测量时, A_7 直流差动输入。当 $R'_f/R_1 = R_x/R_2$ 时, $V_0 = \frac{R'_f}{R_1}(V_2 - V_1)$ (符号见图 3, 下同), 只有严格匹配 R'_f/R_1 和 R_x/R_2 时才能有效地抑止共模讯号, 并放大差模讯号, 其差模增益为 R'_f/R_1 。本仪器精确选择 $R_1 = R_2 = R'_f = R_x$, 如果 V_1 和 V_2 源的内阻相等, 则差模增益为 1。 A_7 应选用共模抑止比尽可能大的运算放大器, 如 FC54、BG305 或 5G24。

5. 低通滤波器^[16]: 在测量电路中引进 Butterworth 并联反馈型低通有源滤波器 A_8 , 其截止频率 $W_0 = (1/R_4 R_5 C_1 C_2)^{1/2}$ 。在高频时, C_2 、 C_1 相当于短路, 传输函数为零; 在低频时, C_2 、 C_1 相当于开路, 传输函数等于 $-R_5/R_3$ 。低通滤波器能有效地除去内电极噪声和随机高频噪声, 否则这些高频信号经微分后产生杂乱的无序讯号, 将使噪声电平升高。

6. 电压跟随器: A_9 是同相放大器, 它的输出通过负反馈进入反相输入, 因此输入与输出幅值相等。电路中引进 A_9 , 用于提高输入阻抗, 减小输出阻抗。 A_9 的输入端还加进测量电流补偿, 常规测量时, 可以调节 $x-y$ 函数记录仪的零点。

7. 微分电路: A_{10} 和 A_{11} 分别为一次和二次微分测量电路, 其传输函数分别为

$$V_0(t) = -R'_f c' dV_i/dt$$

和

$$V_0(t) = -R'_f c'' d^2 V_0(t)/dt^2$$

电容 c' 、 c'' 在高频下容抗很小。高频增益高。虽然低通滤波器 A_8 除去了高频噪声, 但

微分电路本身也很容易产生自激振荡, 微分器的电容反馈网络也有相移作用. 在微分电容 c' 、 c'' 前串联 R'_1 、 R'_2 , 用来限制高频增益, 同时又降低了电容负载对输入源的影响, 故适当选择 R'_1 、 R'_2 能消除自激振荡. 但 R'_1 和

R'_2 的引入, 会引起 $R'_1 c' dV_i/dt$ 及 $R'_2 c'' dV_o(t)/dt$ 的运算误差, R'_1 、 R'_2 愈大, 误差也愈大. 因此, 在自激振荡消除的前提下, R'_1 、 R'_2 应尽量选得小些. 微分器的反馈电阻 R'_f 和 R''_f 上并联 c'_f 和 c''_f , 同样具有减小电子噪声, 防止

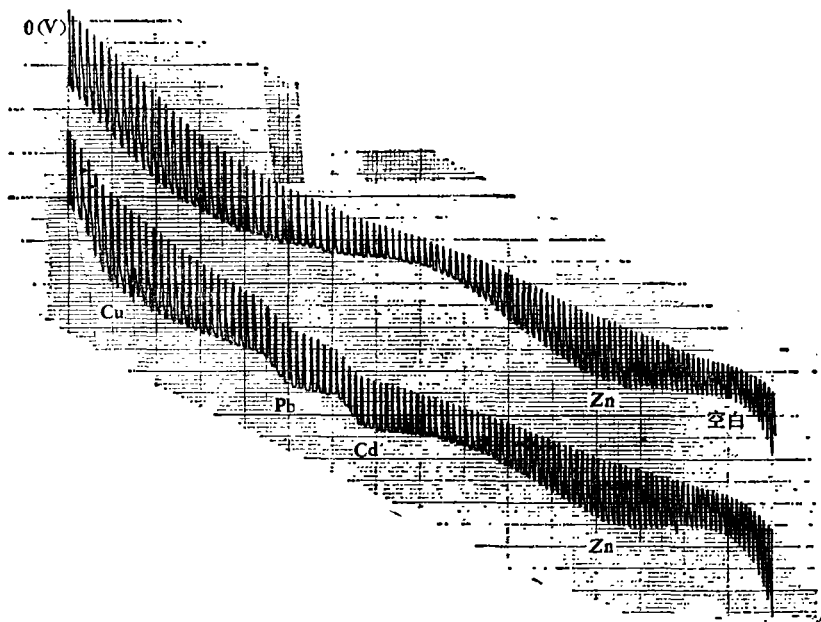


图 4-a 经典极谱图

(0.2M HOAC—0.2M NH_4OAC , Cu、Pb、Cd 各加 $1.0\mu\text{g/ml}$
 $S = 0.010$, $y = 10\text{mv}$, $v = 10\text{mv/s}$)

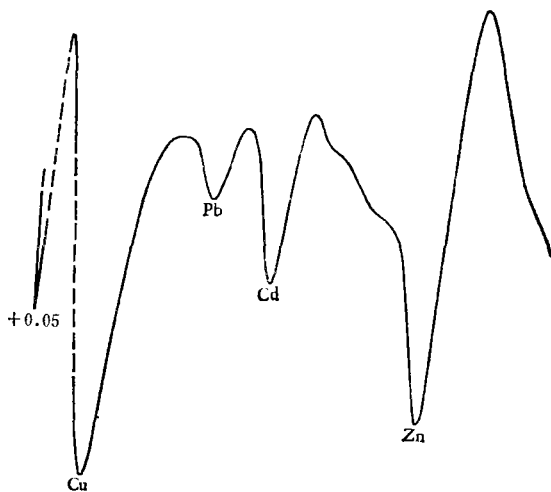


图 4-b 单扫描极谱图

(0.2M HOAC—0.2M NH_4OAC , Cu、Pb、Cd 各加 $0.5\mu\text{g/ml}$ $S = 0.005$, $y = 5\text{mv}$ 二次导数峰)

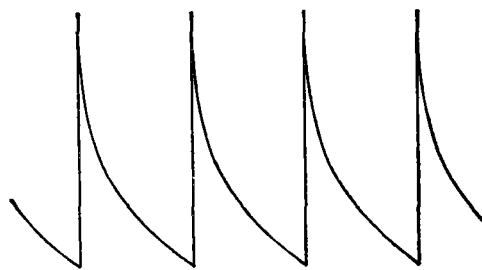


图 4-c $i-t$ 曲线

(0.2M HOAC—0.2M NH_4OAC , -0.5 伏记录)

电路振荡的作用。微分电路的时间常数选定后,只能适用于一定频率范围的讯号测量,超过极限频率时,微分器的灵敏度将随频率增加而降低。如果要使微分电路适用于不同的快扫描速率,必须相应改变微分器的时间常数(τ_c),要想得到测定讯号的振幅误差小于1%,其阻容参数的选择必须满足

$$1/\tau_c = 1/R'_1 c' = 1/R'_1 c'_1 = 20\pi f,$$

其中 f 为测量信号的最高频率,考虑到记录仪的响应速度,本仪器的微分电路适用于 500mv/s 以下的扫描速率。

三、仪器的性能测试

1. 滴汞电极测定: 以 0.2M 醋酸-醋酸铵底液测定 Cu、Pb、Zn、Cd 的经典极谱图、单扫描极谱图和 $i-t$ 曲线见图 4-a、图 4-b、图 4-c。用于单扫描测定时,扫描长度可调,可以一次扫描进行多元素测定。

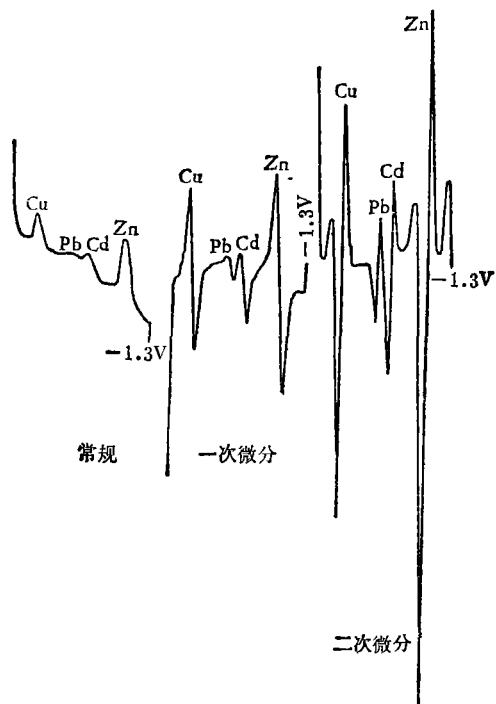


图 5-a 玻璃状碳电极阳极溶出峰
(Zn、Pb、Cd、Cu 的浓度分别为 50、10、5、10ppb)
 $E_s = -1.3v$, $t_s = 1$ 分, $v = 250mv/s$, $S = 0.5$

2. 阳极溶出分析: 在上述底液中加入 $2 \times 10^{-4}M$ Hg^{2+} , 及 Cu、Pb、Zn、Cd 标准液, 用玻璃状碳电极于 -1.3 伏电解一分钟, 测定其常规、一次和二次导数溶出峰见图 5-a。用黄金电极在 1M 硫酸底液中阳极溶出 Pb、Sb、Cu、Te、Se 的二次导数峰见图 5-b。

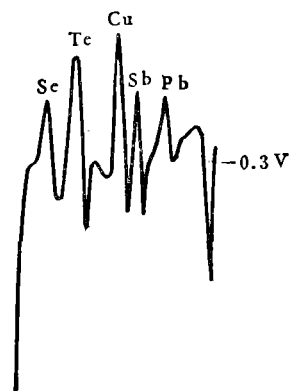


图 5-b 黄金电极阳极溶出峰
(Pb^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Te^{4+} 、 Se^{4+} 的浓度分别为 30、40、64、20ppb, $E_s = -0.3v$, $t_s = 1$ 分, $v = 250mv$, $S = 1.0$)

3. 阴极溶出分析: 在 1M 硝酸钾底液中, 采用银盘电极自 +0.1 伏电解 Cl^- , 测定阴极溶出峰见图 6。

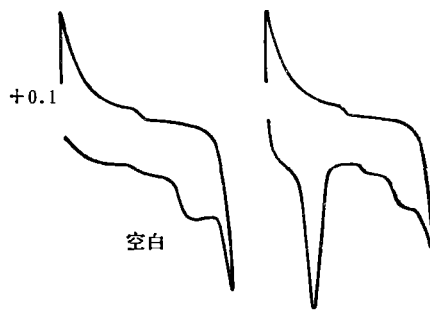


图 6 银盘电极阴极溶出 Cl^-
(1M KNO_3 , $E_s = +0.1v$ $t_s = 3'30''$
 $Cl^- = 0.6\mu g/ml.$)

4. 极谱测定的重现性: 用滴汞电极单扫描法连续扫描 10 次, 测定 10ppm Cd 的百分误差小于 $\pm 1.0\%$ 。

5. 灵敏度: 采用滴汞电极经典极谱的灵敏度为 10^{-6} 克/毫升 (Cd), 单扫描一次导数

波为 1×10^{-7} 克/毫升, 二次导数为 5×10^{-8} 克/毫升. 用玻璃状碳电极阳极溶出二次导数测定的极限为 2×10^{-12} 克/毫升 Cd^{+1} (电解 5—10 分钟).

6. 分辨率: 在 16% 氯仿 (1% BPHA)—56% 乙醇— 0.35 M HBr — $2.5 \times 10^{-4} \text{ M Hg}^{2+}$ 的底液中, 以玻璃状碳电极测定 Cd^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的阳极溶出峰见图 7. Pb^{2+} 、 Sn^{4+} 的阳极峰仅相差 70 毫伏, 用二次导数波测定时, 在 250 mV/s 的扫描速率下能很好地分开定量.

7. 前极化离子的干扰: 用玻璃状碳电极阳极溶出二次导数测定时, 可以允许 300ppb Cd 存在下测定 ppb 级的铅.

8. 直接伏安法和循环伏安法分析: 用黄金电极测定 NO_2^- 在 $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 底液中的氧化波, 能够使电流信号与背景分开 (图 8-a).

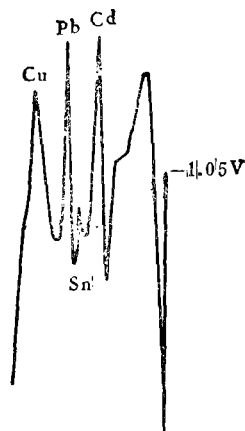


图 7 阳极溶出的分辨率

(Sn 、 Cd 、 Pb 、 Cu 分别为 5、10、10、10ppb, $E_s = -1.05 \text{ V}$, $t_s = 1 \text{ 分}$, $\nu = 250 \text{ mV/s}$, $S = 0.5$)

在 $1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ 底液中测定 I^- 的氧化还原的循环伏安图 8-b. 本仪器还提供过原点电位回旋一周的扫描电压, 能够方便地用于氧化

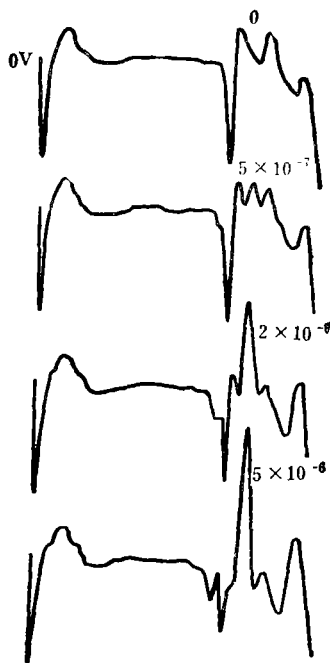


图 8-a NO_2^- 的氧化波

(黄金电极, $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $S = 0.1$, $\nu = 250 \text{ mV/s}$)

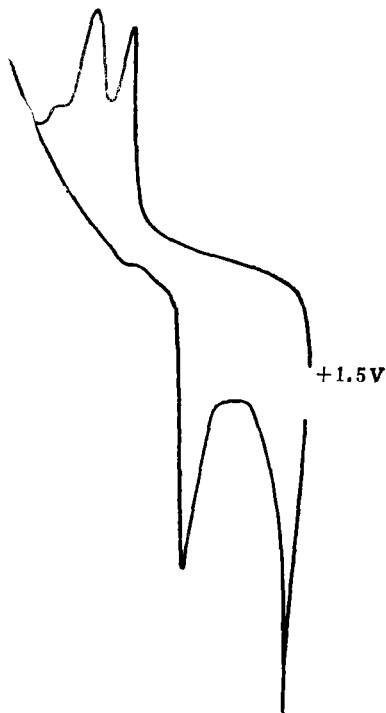


图 8-b I^- 在黄金电极上的循环伏安图

($1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $\text{I}^- = 10^{-4} \text{ M}$, $S = 0.05$, $\nu = 250 \text{ mV/s}$)

还原电极过程研究。

9. 导数、示差和示差导数分析: 导数波背景平缓,但背景杂质的影响无法除掉,而且扫描起始部分有明显的上跳或下跳。用示差导数测定时能克服上述缺点,并获得比导数或示差更高的灵敏度和分辨力。图9为示差导数溶出波。

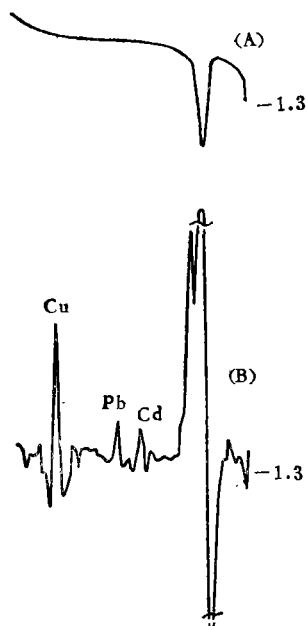


图9 示差常规(A), 示差二次导数(B)的测定
($F_s = -1.3\text{V}$, $t_s = 1\text{分}$, $S = 0.025$, A池为空白,
B池加入 Cu、Pb、Cd 0.5ppb、Zn 5ppb)

10. 四电解池阳极溶出分析: 采用装有

四组恒电势器的 79-1 型仪器, 可以同时进行四电解池操作, 各池间相隔 30 秒接通电解电路, 同时进行多电解池电解, 然后分别将电解池接通测量电路, 记录阳极溶出峰。对低含量样品和大量样品的常规分析, 多电解池操作能相对缩短分析时间, 提高分析速度。

参 考 文 献

- [1] P. A. R. Inc., Model 374 Polarographic Analyzer System.
- [2] Barker, G. C. et al., *J. Electroanal. Chem.*, 42, 21 (1973).
- [3] Springer, J. S., *Anal. Chem.*, 42, (8) 22A (1970).
- [4] 复旦大学化学系分析组, 环境科学, 4, 24 (1977).
- [5] 黄会良等, 分析化学, 8, 261 (1980).
- [6] 邓家琪等, 分析化学, 8, 170 (1980).
- [7] Goto, M., et al., *Anal. Chem.*, 51, 110 (1979).
- [8] Kankare, J. J., et al., *Anal. Chim. Acta*, 111, 78, (1979).
- [9] Eisner, Uri, et al., *Anal. Chem.*, 48, 1608 (1976).
- [10] Jalinson, D. C., et al., *Talanta*, 20, 305 (1973).
- [11] Гомза, В. В. и др., *ЖАХ*, 31, 170 (1976).
- [12] Zirino, A., Healy, M. L. *Environ Sci. Technol.*, 6(3), 243 (1972).
- [13] Fisher, D. J., et al., *Anal. Chem.*, 41, 772 (1969).
- [14] Perone, S. P., et al., *Anal. Chem.*, 37(2), (9) (1965).
- [15] Springer, J. S., *Anal. Chem.*, 42(8), 22A (1970).
- [16] 秦世才, 王朝英: “集成运算放大器应用原理”, 天津人民出版社, 1978.

向阳化工厂石油化工污水灌溉农作物的研究

蔡士悦

(中国环境科学研究院)

黄伯强 黄德明

(中国农业科学院)

从 1971 至 1972 年, 我们参加了北京石油化工总厂(现燕山石油化工公司)三废综合利用会战小组工作。我们的主要任务是对总

厂下属向阳化工厂一期污水灌溉农作物的水质指标作了盆栽试验, 向阳一期污水主要是苯酚、丙酮车间产生的污水, 其内含有苯酚、