

f ——校正因子 (ppb/cm), 即单位峰高相当于 PAN 的含量。

五、大气中的 PAN 含量

在 1978 年 9 月 27 日—28 日(天气晴朗、无风), 我们测定了一天內 PAN 的变化情况。PAN 的浓度随时间而变化, 清晨 PAN 浓度低, 八点以后 PAN 浓度开始增长, 至中午达到最高峰, 然后下降, 中午的高峰基本上是太阳强度起作用的结果(见图 5)。

从图 5 可以看到 PAN 的日变化曲线与美国洛杉矶 PAN 的变化曲线图基本相符。根据计算公式得出中午 12 点至 13 点 PAN 含量最高 (14—17ppb), 清晨 7 点左右含量最

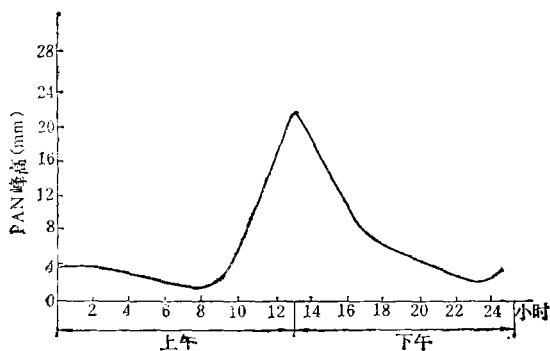


图 5 PAN 的日变化曲线

低(1ppb)。从而进一步证明兰州地区有 PAN 存在。

六、小结

1. 用亚硝酸乙酯为原料进行光解反应合成 PAN, 以静态法较简便, 但只能得到少量产品。

2. 合成样品经红外光谱、色-质联用, 气相色谱鉴定, 除含有 PAN 外, 还有少量的硝酸甲酯和大量的硝酸乙酯。

3. 大气样品在带有电子捕获鉴定器的气相色谱仪上定性, 确认兰州地区有 PAN 存在。

4. 采用硝酸丙酯作标样进行定量是可行的。

5. 根据 1978 年 9 月 27 日—28 日 24 小时的测定结果, 大气中 PAN 含量与日照有明显关系, 与美国洛杉矶日变化曲线相似。

参 考 文 献

- [1] Stephens, E. R., and M. A. Price, *J. Chem. Educ.*, **50** 351 (1973).
- [2] Stephens, E. R. et al., *J. A. P. C. A.*, **15**, 87 (1965).
- [3] Stephens, E. R., *Journal of Chemical Education*, **50** (5), 119 (1973).

黄金电极阳极溶出法直接测定水中汞

崔 春 国

(中国科学院环境化学研究所)

汞是剧毒元素, 是环境污染分析中必须监测的项目之一。目前, 在环境分析中普遍采用的是冷原子吸收法。该法灵敏度高, 而且汞能被还原分离后测定, 因此具有干扰少等特点。但汞含量特别低时, 取样量太大, 测定结果精密度较差。阳极溶出法测汞, 同

样具有很高的灵敏度。前人的研究中有用玻碳电极^[1-3], 石墨电极^[4], 铂和玻碳环盘电极^[7], 也有用金电极^[8]建立的测汞方法。我们建立了在硫酸-氯化钾体系测定总汞的方法。在此体系中, 汞具有相当高的灵敏度; 采用数阳极溶出法还能消除部分残余电流, 提高

分辨能力。

实 验 部 分

一、仪器

1. SJP-1A 型示波极谱仪：其线路稍加改装，使正电压范围增加至 2.0 伏，扫程为 0.65 伏，扫描速率为 200 毫伏/秒。

2. 电极：工作电极为自制的金盘电极；参考电极为银-氯化银（浸于饱和氯化钾溶液）电极；对电极为铂（浸于饱和氯化钾溶液）电极。

3. 电解池：为 25 毫升石英坩埚。用电磁搅拌器（固定搅拌速度）搅拌。

二、试剂

1. 硫酸和硝酸为特级纯试剂；高氯酸为优级纯试剂；氯化汞和氯化钾均为分析纯试剂。

2. 蒸馏水用一次石英蒸馏水和三次普通玻璃蒸馏水。

3. 汞标准溶液的配制：称取 270 毫克氯化汞试剂，用三次蒸馏水溶解，转移到 100 毫升容量瓶中，加入 7 毫升浓硝酸，再用水稀释到刻度，即得 2.0 毫克/毫升的汞标准溶液。稀的标准溶液待用时配制。

氯化甲基汞和氯化乙基汞均配制成 1 毫克/毫升。

三、实验步骤

取 10 毫升含一定量汞(II)的 0.1N 硫酸-0.00075N 氯化钾溶液于石英坩埚中，置于电磁搅拌器上搅拌，在 +0.1 伏预电解一定时间，然后停止搅拌，静置 15 秒钟，由 +0.45 伏扫描至 +1.05 伏，测定其溶出峰电流。汞的溶出峰电压为 +0.75 伏。扫描电压放置在 +1.1—+1.75 伏之间，氧化一定时间（同时进行搅拌）后进行下一次测定。

结 果 和 讨 论

一、支持电解质的选择

为了选择良好的支持电解质，分别试验

了在硝酸、高氯酸和硫酸中汞的溶出情况。结果表明三种酸中汞浓度和溶出峰电流均成线性关系，但灵敏度不够高。在酸性溶液中加入适量氯化钾溶液，其灵敏度有很大的改善。我们选择了硫酸-氯化钾体系，并对此进行了较详细的研究。

1. 硫酸浓度对汞溶出峰电流的影响：

在固定氯化钾浓度的情况下，改变硫酸浓度。实验结果表明，硫酸浓度在 0.02—1.1N 之间对汞的溶出峰电流无影响，故本工作采用 0.1N 的硫酸。

2. 氯化钾浓度对汞溶出峰电流的影响：

在固定硫酸浓度的情况下，改变氯化钾浓度。实验结果表明，不加氯化钾，汞的灵敏度很低，以致于在此条件下，预电解 2 分钟也测不出溶出峰高（见图 1）。但是加入少量氯化钾溶液，汞的溶出峰高立刻增加。氯化钾浓度在 0.0005—0.006N 之间时，汞的溶出峰电流基本稳定，故选用 0.00075N 的氯化钾溶液。

因此，在 0.1N 硫酸-0.00075N 氯化钾体系中，汞具有良好的溶出峰形，并且有很高的灵敏度（见图 1）。

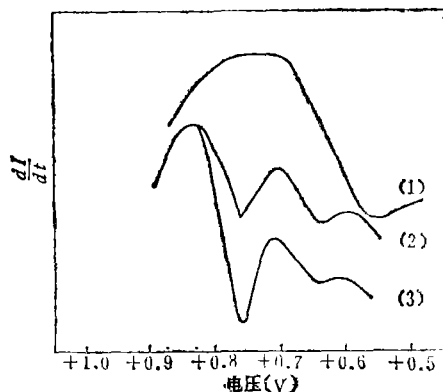


图 1 在硫酸-氯化钾体系中汞的溶出曲线

1—[Hg²⁺] = 2ppb, 0.1N 硫酸体系, $t_p = 2$ 分;
2—[Hg²⁺] = 2ppb, 0.1N 硫酸-0.00075N 氯化钾体系, $t_p = 2$ 分; 3—[Hg²⁺] = 4ppb, 0.1N 硫酸-0.00075N 氯化钾体系, $t_p = 2$ 分。

二、汞溶出峰电流与预电解电位的关系

在不同的预电解电位下,对含一定量汞的 0.1 N 硫酸-0.00075 N 氯化钾试液进行预电解和溶出,结果见图 2. 结果表明,当预电解电位在 $-0.45 \sim +0.15$ 伏之间时,汞的溶出峰最高,且恒定;当预电解电位大于 $+0.15$ 伏时,预电解电位愈正,汞的溶出峰高愈小. 因此,本工作采用 $+0.10$ 伏预电解富集. 如果

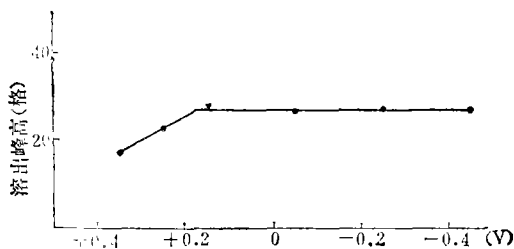


图 2 汞的溶出峰电流与预电解电位关系
[Hg^{2+}] = 10ppb, $t_e = 30$ 秒

预电解电位愈负,电极上沉积的元素愈多,这样受干扰的机会也就愈多. 因此一般情况下应该避免在太负的电位预电解.

三、有机汞的溶出试验

在硫酸-氯化钾体系中,氯化甲基汞和氯化乙基汞与无机汞离子一样,同样可以得到很好的溶出峰形(图 3),并且其峰电位和峰形也与无机汞相同. 这一现象可能是由于在电解时,有机汞转化为无机汞所致. 两份水

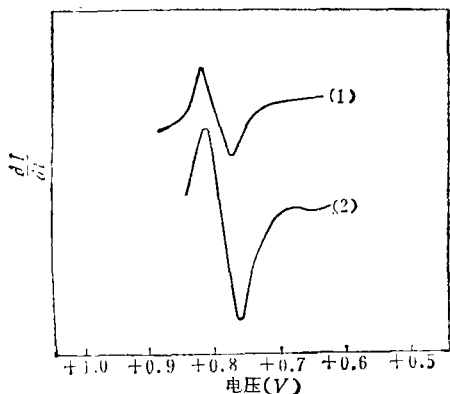


图 3 有机汞溶出曲线

(1) — -5.2ppb 氯化乙基汞
(2) — -5.2ppb 氯化乙基汞 + 10ppb 无机汞 (Hg^{2+})

中一份加入氯化甲基汞,另一份加入氯化乙基汞,使其浓度分别为 20ppb 和 5.2ppb, 分别测定溶出峰. 然后用无机汞标准加入定量时,其回收率分别为 98 和 105%.

由上述结果可以得出,采用硫酸-氯化钾体系测得的汞量是无机汞和有机汞总量,即总汞.

四、溶出峰电流与汞浓度的关系

取含不同量汞(II)的 0.1N 硫酸-0.00075 N 氯化钾试液,进行汞溶出峰电流与其浓度关系的实验,结果见图 4. 结果表明,汞 (II) 在 0.01—10ppb 范围内溶出峰电流与汞 (II) 浓度之间具有良好的线性关系,故此方法可用于定量分析.

五、精密度实验

为了了解用黄金电极测定汞时的重现性,对含一定量汞(II)的 0.1N 硫酸-0.00075 N 氯化钾试液进行多次重复测定. 结果表明,黄金电极在该测定体系中对汞的阳极溶出峰电流具有很高的精密度,可变系数为 1.8%.

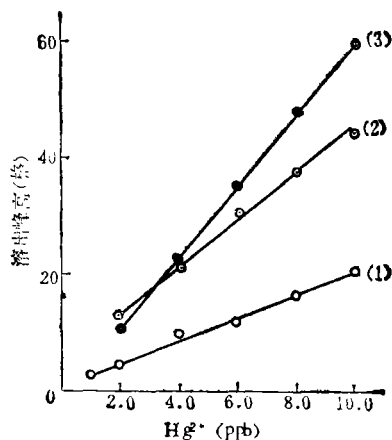


图 4 汞溶出峰电流与其浓度关系
(1) — $\times 10^{-2}\text{ppb}$ $t_e = 15$ 分 (2) — $\times 10^{-1}\text{ppb}$ $t_e = 5$ 分 (3) — $\times 1\text{ppb}$ $t_e = 1$ 分

六、汞溶出峰电流与预电解时间的关系

取含汞(II) 2ppb 的试液,测定汞溶出峰电流与预电解时间的关系,结果见图 5. 从图中可见,汞溶出峰电流与预电解时间并非

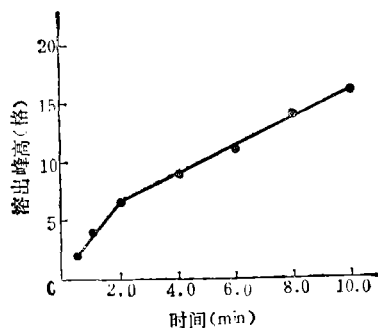


图5 汞溶出峰电流与预电解时间关系

成一条直线关系，而是由具有不同斜率的两条线组成。这与玻碳电极上汞的溶出峰电流与富集时间成一条直线关系不同^[5]。由于上述原因，无限制地延长富集时间，虽然对提高溶出峰电流有一定好处，但不一定始终能够得到很好的效果。

七、共存元素的影响

在 0.1N 硫酸-0.00075N 氯化钾试液中，当汞 (II) 离子浓度为 1ppb 时，100 倍的钴、铝、铬 (VI)、钨、钼、镍、锰 (II)、锌、铅、砷 (III)、铁 (III)、锡 (IV)；50 倍的铜 (II)、铋 (III)、铊；15 倍的银均不干扰汞的测定。硒 (IV) 的溶出峰电位在此条件下比汞的溶出峰电位正 0.16 伏 (见图 6)。虽然硒 (IV) 量超过一定量时，汞的溶出峰电流有所增加，但是，在几十倍硒存在下，汞的溶出峰高仍与汞浓度成线性关系 (见图 7)。因此，在此体系中，即使硒 (IV) 的含量比汞 (II) 大几十倍，

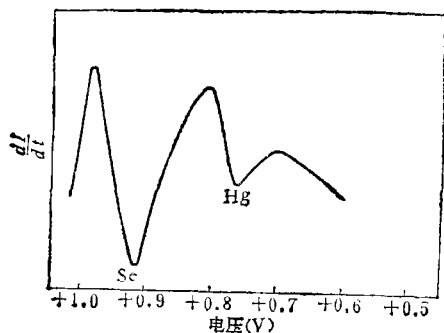


图6 硫酸-氯化钾体系中汞和硒的溶出峰
 $[Hg^{2+}] = 8ppb$, $[Se^{4+}] = 50ppb$, $t_e = 1$ 分

仍可以测定汞。

八、回收率及水样分析

取 10 毫升水样，加入 0.03 毫升浓硫酸和 0.03 毫升氯化钾 (0.25N) 溶液，然后分别做回

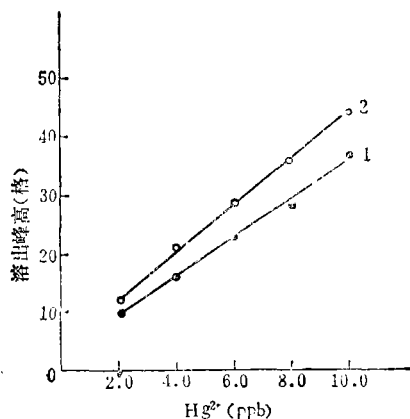


图7 硒 (IV) 存在下汞溶出峰电流与其浓度关系
 (1) 硒 (IV) = 120ppb (2) 硒 (IV) = 40ppb

表1 汞的回收率

样品来源	加入汞(II)量 (ppb)	测得量 (ppb)	回收率 (%)
湖水	0.10	0.10	100
井水	0.15	0.16	107
河水	2.0	2.0	100
运河水	2.0	1.9	95
运河水	4.0	3.8	95

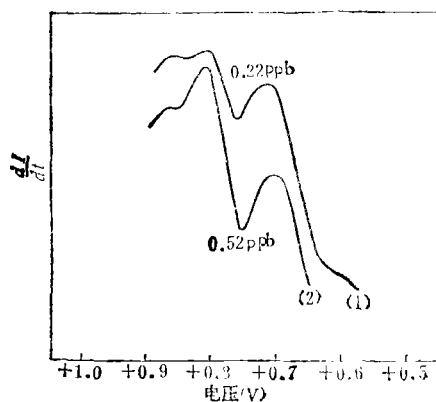


图8 自来水中的汞溶出峰形

(1)——自来水本身所含汞的溶出峰形， $t_e = 5$ 分
 (2)——自来水中加入 0.3ppb 后汞的溶出峰形， $t_e = 5$ 分

表 2 水样分析结果

样品来源	测得汞量 (ppb)	平均含量 (ppb)	冷原子吸 收法 (ppb)
自来水(5月8日)	0.16 0.17	0.17	
自来水(10月3日)	0.20 0.22	0.21	0.20*
运河水(天化)	4.5 4.5 4.6	4.5	3.9
运河水(茶淀)	2.0 2.0 1.9	2.0	2.3
一机部(井水)	0.86 0.87 0.80	0.84	
一机部(河水)	0.58 0.52	0.60	
江水(7)	2.5 2.5	2.5	
江水(8)	0.93 1.0 0.83	0.94	
江水(9)	0.93 0.88	0.91	
江水(10)	3.1 3.0	3.1	
江水(11)	0.31 0.27	0.29	
江水(12)	1.2 1.2	1.2	
江水(14)	1.8 1.8	1.8	
东方红总排12	1.3 1.5	1.4	1.7

* 用巯基棉浓缩后测定; 某江水编号表示不同取样地区

收率实验和样品分析, 其结果见表 1 和表 2. 同时可以得到很好的汞溶出峰形 (见图 8). 个别样品数据与冷原子荧光测定法的结果基本一致.

应用黄金电极阳极溶出法测定一般地面水中的汞含量, 与常用的冷原子吸收法相比, 无论在速度还是在灵敏度方面都具有优越性. 本方法的另一个优点是试剂用量比冷原子吸收法少得多, 因此被试剂所含的汞玷污的机会少. 但对含有大量氯化物体系时, 黄金电极不太适用, 这是因为在高的正电位氧化时, 产生大量游离氯原子腐蚀金电极表面的缘故.

黄金电极在使用过程中被玷污时, 在立绒布上用氧化铝湿法抛光, 用蒸馏水冲洗, 然后在试液中氧化一定时间后即可再用.

参 考 文 献

- [1] Loung, L. and F. Vydra, *J. Electroanal. Chem.*, **50**, 379 (1974).
- [2] Ройзенблаг, Г. М. и Т. Н. Веретина, *ЖАХ*, **29**, 2376 (1974).
- [3] Нейнман, Е. Я. и И. Н. Никулина, *ЖАХ*, **29**, 1174 (1974).
- [4] 蒋守规, 环境科学情报资料, 2—3, 125 (1979).
- [5] 汪永康等, 环境科学, 1, 24 (1979).
- [6] Fukai, R., L. Huynh-Ngoc, *Anal. Chim. Acta*, **83**, 375 (1976).
- [7] Allen, R. E. and D. C. Johnson, *Talanta*, **20**, 799 (1973).
- [8] Andrews, R. W., J. H. Larochelle, D. C. Johnson, *Anal. Chem.*, **48**, 212 (1976).



导数脉冲极谱催化波测定粮食中微量钛

王 起 超 吴 敦 虎

(中国科学院长春地理研究所)

钛是地球化学背景元素之一. 同时, 由于土壤与植物、粮食中钛的含量相差甚多, 约 10000 倍, 因此根据植物中钛的含量, 可以判断采集的植物样品是否受到土壤的污染^[1], 这在植物、粮食的微量元素分析中是很有意义的. 目前, 微量钛的测定主要采取比色法,

对植物、粮食中钛的测定来说, 灵敏度低, 而且选择性等方面也存在问题, 因此, 有必要建立高灵敏度、准确、快速的钛的分析方法.

极谱催化波测定钛已有多种体系^[2-4], 其中钛-EDTA-溴酸钾体系在直流极谱上灵敏度可达 5ppb, 但铜、钼干扰严重, 实际应用很