

## 经验交流

# PAN-DDTC试剂滤纸富集环境样品中微量元素 的 X 射线荧光分析

高发奎 郝敬丹 胡之德  
(甘 肃 环 保 所) (兰 州 大 学)

用 X 射线荧光法分析微量元素国外已有报道<sup>[1-6]</sup>, 但用 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN) 和二乙胺基二硫代甲酸钠 (DDTC) 试剂处理的滤纸来富集微量元素尚未见报道。本文研究了 PAN-DDTC 试剂滤纸富集微量元素的条件, 并将此法用于土壤、工业废水、自来水、茶叶等中微量  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  的测定, 结果良好。0.5 升溶液, As、Pb、Bi 的检测限为 0.02ppm, Co、Fe、Mn 约为 0.04ppm, Cr 约为 0.01ppm。测定各元素的标准偏差为 0.0013-2.9, 变动系数为 2.4—9.8%, 回收率大多数在 90% 以上。分析结果与原子吸收法基本一致, 是一种简便快速的多元素分析方法。

### 1. 仪器和试剂

日本 3063P<sub>4</sub> 型 X 射线荧光光谱仪; 日本真空微孔过滤器; 日本 HM-IF 型 pH 计。

0.3% PAN-3% DDTC 试剂溶液 准确称取 0.300 克 PAN 和 3.00 克 DDTC 试剂混合溶于乙醇中, 定溶至 100 毫升, 摇匀备用。

试剂滤纸 将定量滤纸剪成直径约 47 毫米(有效过滤直径为 35 毫米)的圆片, 逐片浸于 0.3% PAN-3% DDTC 试剂溶液中 10—60 秒钟, 取出在瓷盘或塑料板上凉干存于滤纸袋内, 可稳定两年以上。每片滤纸可吸附约 5.5 毫克 PAN-DDTC 试剂(用称量法确定)。

$\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  标准溶液除  $\text{As}^{3+}$ ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) 外, 均取纯金属

(99.99% 以上) 按常法配制, 并稀至所需浓度。

$\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液 (pH = 10.2) 依常法配, 用 pH 计校正。

0.1% 酚酞-0.1% 百里酚酞混合试剂 用乙醇常法配制。

其余试剂均为分析纯或优级纯。

### 2. 实验方法

准确取含  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  各 50 微克的标准液于 150 毫升烧杯中, 加水至 150 毫升、混合指示剂 5 滴, 用稀盐酸、氢氧化钠调 pH 为 10.2, 加 3 毫升  $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液, 然后在置有 PAN-DDTC 试剂滤纸的过滤器上富集样品, (金属离子以难溶于水的络合物和氢氧化物沉淀的形式被富集) 将负载滤纸凉干, 用 X 射线荧光光谱仪测定。(Fe、Mn、Cr、Co、As 为 K $\alpha$  线, Pb 为 L $\beta$ 、Bi 为 L $\alpha$ )

仪器参数 钨靶管压 40kV, 20mA, LiF 晶体(200), 闪烁计数器 850V, 样品自旋, 计数时间 40 秒。

### 3. 结果与讨论

(1) pH 对富集的影响 实验结果见图 1 由图 1 可见, 富集  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  的适宜 pH 为 9—12,  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  为 10—12,  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{As}^{3+}$  为 9—11, Bi 为 8—12。

(2) 试剂用量 实验证明, PAN 在 0.05—0.5%, DDTC 在 1—5% 为宜。

(3) 滤纸的浸渍时间 实验得出, 滤纸浸渍 5—60 秒即可。

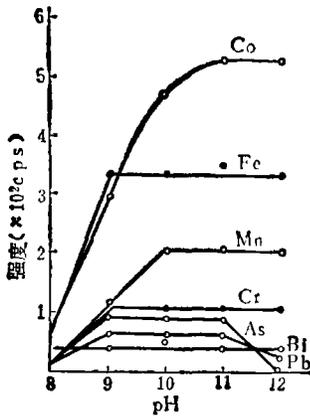


图 1 酸度对富集的影响

(4) 过滤速度 以每分钟小于 50 毫升的流速为宜。

(5) 体积对富集的影响 体积在 0.1—2 升对富集无影响。

(6) 缓冲溶液的用量 2—6 毫升无影响。

(7) 标准曲线 见图 2, 由图可知, 7 种元素含量各在 400 微克内, 其强度与浓度成线性关系 (As 为高、低含量两部分)。

(8) 干扰与谱线重叠 由实验可知, 铁含量在 10 毫克内对测定其余元素无影响。PbL<sub>β</sub> 和 AsK<sub>α</sub> 谱线的重叠用差减法扣除。

#### 4. 应用

(1) 土壤中微量 Fe、Mn、Cr、Co、Pb、Bi 的测定 准确称取 2.000 克土样 (100 目) 于烧杯中, 按常规方法处理, 定溶于 100 毫升容量瓶中, 取 5 毫升样品按实验方法测定, 在标准曲线上查出各元素的量。

(2) 工业废水中微量 Fe、Mn、Cr、Co、Pb、As、Bi 和自来水中 Pb、Bi 的测定 准确取 25 毫升工业废水稀至 500 毫升, 取自来水 250 毫升均按实验方法测定。

(3) 茶叶中微量铁、Mn、Cr、Co、Bi 的测定, 准确称取茶叶 4.0 克按常规方法处

表 1 样品测定结果

样品名称	元素	测定结果 (平均 ppm)	原子吸收测定结果 (ppm)	标准加入量 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)	标准偏差	变动系数 (%)
土 壤	Pb <sup>2+</sup>	45	39.2	30.0, 40.0, 50.0	28.0, 36.0, 45.0	95, 90, 90	2.88	5.9
	Mn <sup>2+</sup>	455*	460	30.0, 40.0, 50.0	27.5, 32.0, 42.0	92, 80, 84	1.07	2.4
	Co <sup>2+</sup>	20	14	30.0, 40.0, 50.0	27.5, 37.0, 45.0	92, 93, 90	0.11	4.2
	Fe <sup>3+</sup>	20000*	20600	50.0, 70.0, 100.0	58.0, 80.0, 110.0	110, 107, 105		
	Cr <sup>3+</sup>	13.3	20.8	30.0, 40.0, 50.0	28.0, 37.0, 47.5	93, 93, 95		
	Bi <sup>3+</sup>	0.0 μg/5ml		30.0, 40.0, 50.0	24.5, 32.5, 44.5	82, 82, 89		
工业废水	As <sup>3+</sup>	2.70		30.0, 40.0, 50.0	29.0, 38.0, 53.0	97, 95, 106	0.16	6.8
	Pb <sup>2+</sup>	2.60	2.74	30.0, 40.0, 50.0	32.0, 39.5, 49.0	106, 99, 98	1.8	2.7
	Bi <sup>3+</sup>	0.69		30.0, 40.0, 50.0	27.0, 32.0, 47.5	90, 80, 96	1.2	7.3
	Co <sup>2+</sup>	0.032	0.02	30.0, 40.0, 50.0	32.0, 41.0, 48.0	106, 102, 96	0.0013	4.0
	Fe <sup>3+</sup>	7.61		30.0, 40.0, 50.0	27.0, 43.0, 46.0	90, 108, 92	0.47	6.2
	Mn <sup>2+</sup>	0.66	0.65	30.0, 40.0, 50.0	33.0, 43.0, 53.0	110, 108, 106	0.37	2.5
	Cr <sup>3+</sup>	0.093	0.10	30.0, 40.0, 50.0	29.0, 40.0, 53.0	97, 100, 106	0.009	9.8
自来水	Pb <sup>2+</sup>	0.0002		30.0, 40.0, 50.0	32.0, 43.0, 51.0	107, 107, 102		
	Bi <sup>3+</sup>	0.0 μg/250ml		30.0, 40.0, 50.0	27.0, 40.0, 45.0	90, 100, 90		
茶 叶	Bi <sup>3+</sup>	0.0 μg/5ml		10.0, 30.0, 50.0	10.0, 32.0, 54.5	100, 107, 109		
	Mn <sup>2+</sup>	460*		10.0, 30.0, 50.0	9.0, 32.0, 50.0	90, 107, 102		
	Co <sup>2+</sup>	2.5		10.0, 30.0, 50.0	10.0, 28.0, 50.0	100, 93, 100		
	Fe <sup>3+</sup>	230*		10.0, 30.0, 50.0	10.0, 24.0, 45.0	100, 80, 90		
	Cr <sup>3+</sup>	0.0 μg/5ml		10.0, 30.0, 50.0	11.0, 33.0, 58.0	110, 110, 116		

\* 是换算结果, 实际上 Fe, Mn 是在样品测定结果 20—70 微克所加入的回收量。

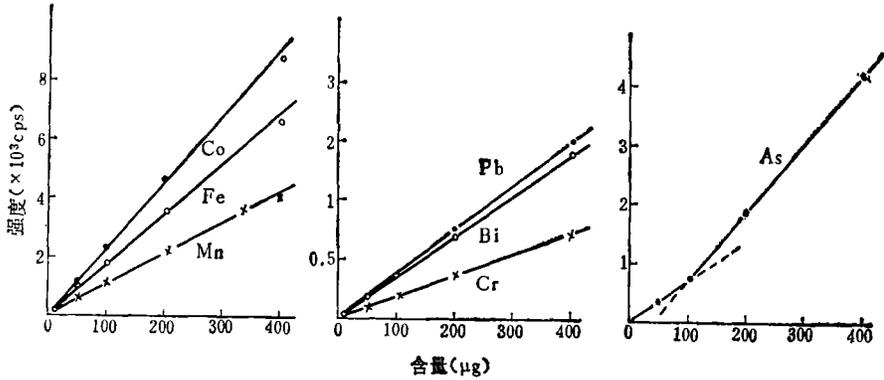


图 2 标准曲线

理，定溶至 100 毫升，取 5 毫升样品进行测定。测定结果见表 1。

参 考 文 献

[ 1 ] Jackworth, E. et al., *Z. Anal. Chem.*, **186**, 428 (1962).  
 [ 2 ] Taylor, H. et al., *Talanta*, **15**, 497 (1968).

[ 3 ] Watanabe, H. et al., *Talanta*, **19**, 1363—1375 (1972).  
 [ 4 ] Vanderstappen, M. et al., *Talanta*, **25**, 653—658 (1978).  
 [ 5 ] Püschel, R., *Mikrochim. Acta*, 770 (1965).  
 [ 6 ] Collim, R. L., *Anal. Chem.*, **33**, 605 (1961).

### 水中微量砷、低价硫联合测定方法的探讨

谢玉祥

(广州有色金属研究院)

谢开

(广东矿冶学院)

砷和硫化物是水质监测的重要项目，对人体有一定毒害，有关砷或硫化物测定的报道很多，但有关砷、硫联合测定的方法，目前尚未见报道。

本文根据硫化物严重干扰二乙氨基二硫代甲酸银盐法 [Ag(DDTC) 法] 测定砷这一现象，探索出一种联合测定水中微量砷、低价硫的新方法。此新方法是利用生成硫化氢还原酸性吸收液中高价钼为低价后，形成一种稳定的蓝色络合物，颜色深度在一定范围内与硫含量成正比，同时生成的砷化氢仅还原砷吸收液中银，使溶液呈棕红色这一系列的现象而提出的。方法灵敏快速，试剂用量

少，适用于一般水中微量砷、低价硫的测定。以 50 毫升水样计，砷为 0.005—20 微克、硫为 0.04—40 微克，标准偏差砷为 1.5%，硫为 2.0%。

#### 1. 仪器、试剂

(1) KGJ-2 型分光光度计

(2) 砷、硫联测反应吸收装置

(3) 硫标准溶液 称取 0.8584 克硫化钠 (70.89%) 溶于 pH11 的水中并稀释至 500 毫升，即每毫升约为 500 微克 (S<sup>2-</sup>)，用时标定，取一定量于 100 毫升容量瓶中，用 pH11 的水稀至刻度，使每毫升含硫为 10 微克。

(4) 砷、硒、锑等标准溶液 参照一般试