表 3　北京采样点大气飘尘中苯并(a)蒽、䓛、苯并(e)芘和苝的含量

序号	采样地点	采样体积 (m^3)	浓缩后体积 (ml)	色谱进样量 (μl)	色谱结果 ng				大气中含量(ng/m^3)			
					BaA	Chry	Bep	Pery	BaA	Chry	Bep	Pery
10	中关村	40	50	2	126	79.2	132	689	78.8	49.5	82.5	430
12	怀　柔	35	50	2	12.6	19.8	33	26	9.7	12.4	1.5	1.3
13	八达岭	61	50	4	82.4	17.0	5.5	1.6	20.3	10.6	3.4	1.0

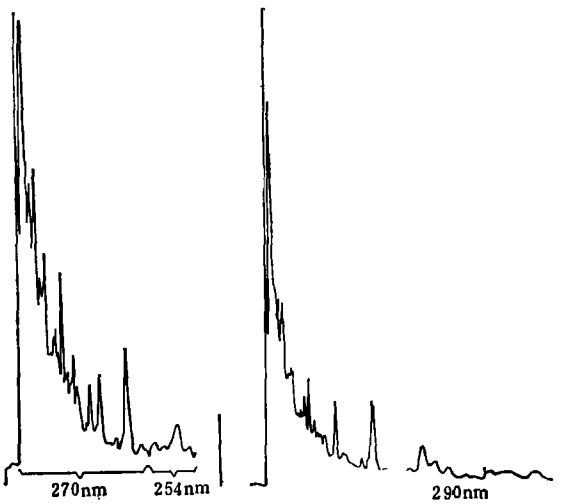

图 4　不同波长下样品色谱图

(a)蒽在 290 毫微米的校正曲线比较，所引入的误差不超过±3%．另外，测定过程中经常变换波长，由刻度盘定位引入的误差也是造成实验误差的原因之一．

5. 大气飘尘样品举例：

用该方法对北京几个采样点飘尘样品中上述四种污染物进行了测定，结果见表 3．

图 4 是表 3 中样品 10 的色谱图．

四、结　论

利用可变波长紫外检测器，选择合适的波长可以对给定条件下液相色谱未能分离的两对多环芳烃异构体进行定量测定，对苯并(a)蒽-䓛用 290 和 270 毫微米，苯并 (e) 芘-苝用 254 毫微米和 290 毫微米，在进样量为几十到几百毫微克的范围内，相对误差小于±8%．

参 考 文 献

[1] Das, B. S. et al., *Anal. Chem.*, **50**(7), 967 (1978).
[2] Burchill, P. et al., *PAH Analysis. Chemistry and Biology*, p. 35, Pave Press. New York. 1978.
[3] Katz, M. et al., *Carcinogenesis* Vol. 1, p. 419, Pave Press, New York, 1976.
[4] Grushka, E. et al., *Anal. Chem.* **44**(3): 484, (1972).
[5] Anderson, A. H. et al., *Anal. Chem.*, **42**, 434 (1970).
[6] 黄骏雄等，化学学报，4，335(1981).
[7] 钟晋贤等，环境科学，**1**(1)，1(1980).

用碘离子选择电极测定地表水中硫化物

殷学锋　　修先运
(山东省环境保护科学研究所)　(山东大学化学系)

用硫离子选择电极测硫化物虽早有报道[1,2]，但尚存在不少问题[2-4]，在环境监测中应用还有困难．近来 Novkirishka 报道了用碘离子电极测定废水中硫离子的方法[5,6]；中

国科学院上海冶金研究所等单位用燃烧-电位法将硫转化为二氧化硫后用碘离子电极测定了金属中硫含量[7]. 本文探讨了用碘离子电极测定硫化物的适宜条件，结合硫化锌固定硫离子分离干扰，勿需蒸馏分离可测地表水中微量硫. 电极响应斜率 59 mV,线性检测下限 $5\times10^{-6}M$ S^{2-}，操作简单,并具有一定的精密度和准确度.

一、仪器

pHS-2 型酸度计、303 型碘离子选择电极、801 型饱和甘汞电极（外套管充 0.1 M KNO_3）.

二、试剂

0.1000 M 碘化钾标准溶液 稀溶液临用时由此稀释制得.

硫化钠标准溶液 参照文献 [1] 配制并标定 $10^{-1}M$ 贮存液，稀溶液临用时由此稀释制得.

0.1M 碘-乙醇溶液，2N 醋酸锌溶液.

合成试样 含 Na_2S $0.95\times10^{-5}M$，KF $10^{-3}M$，NH_4Cl $10^{-3}M$，KBr $10^{-3}M$，$NaHCO_3$ $10^{-3}M$，$Na_2S_2O_3$ $4\times10^{-5}M$，Na_2SO_3 $2\times10^{-5}M$.

所用试剂均为分析纯.

三、实验方法

取试样 100 毫升，搅拌加入 2 N 醋酸锌溶液 2—5 毫升,静置 5 分钟后，用紧密滤纸过滤,并用去离子水小心洗涤沉淀和烧杯4—5次,将滤纸及沉淀物一起置于 100 毫升烧杯中,加入含硫酸 $2\times10^{-2}N$、乙醇约 3% 的测试介质 100 毫升,滴加碘液,用玻棒搅拌并将滤纸捣碎,使沉淀完全溶解,溶液保持稳定的游离碘的淡黄色. 插入碘电极及参比电极，测定其响应电位，用校正曲线法或标准加入法测硫离子的含量.

四、结果与讨论

1. 测试介质的选择

(1) 碘量对碘电极特性的影响

用碘电极测硫离子，需要在试样中加入过量碘溶液.根据反应：$S^{2-}+I_2=S\downarrow+2I^-$ (1)测定反应后生成的碘离子浓度,可得到硫含量. 我们测定了游离碘浓度分别为 10^{-4}、5×10^{-4}、$10^{-3}M$ 时碘电极对碘离子的响应特性曲线. 结果说明碘电极响应线性良好，斜率 59±1mV，碘含量对电极的检测下限稍有影响. 碘量为 $10^{-4}M$ 时，线性下限可达 $10^{-5}MI^-$，碘量增加，线性范围稍窄，与文献 [7]相同. 环境水样中硫含量一般较低,因此测试介质中碘浓度以少于 $10^{-4}M$ 为好,此时溶液呈淡黄色.

(2) 酸度的影响

碘在水溶液中有歧化反应

$$H_2O+I_2\rightleftharpoons I^-+HIO+H^+ \quad (2)$$

pH > 7 时，反应(2)生成的碘离子浓度大于 $10^{-5}M$[7]，影响检测下限，因此测定不宜在碱性介质中进行.我们选用硫酸抑制歧化反应，维持溶液中离子强度，并提供溶解金属硫化物所必须的酸度. 实验表明，硫酸浓度在 $1\times10^{-2}N$—$1\times10^{-1}N$ 范围内,测得电位随酸度变化较小，因此测试介质中硫酸含量选为 $2\times10^{-2}N$.

(3) 乙醇含量的影响

纯碘在水中溶介度很小,但易溶于乙醇. 由于乙醇中往往含有微量还原性杂质，影响检测下限，故乙醇的含量以 1—5% 为好[7]. 试样不同,加入碘量也不同,很难控制标准与样品中乙醇含量相同. 为此我们比较了碘化钾浓度分别为 10^{-3}、10^{-4}、$10^{-5}M$ 时,不同乙醇含量对电位值的影响. 结果表明，乙醇含量从 1% 至 10% 变化时，对测定结果影响甚微. 我们选定乙醇含量为 3% 左右.

2. 标准曲线

碘化钾标准溶液、硫化钠标准溶液和硫化锌沉淀在测试介质(硫酸 $2\times10^{-2}N$、乙醇 3%,游离碘约 $10^{-4}N$, 以下同)中的电位响应示于图 1. 由图 1 可见,曲线 II 与曲线 I 斜率相同,均为 59±1mV，说明反应(1)是定量进行的;曲线 III 与曲线 II 偏差很小，说明

硫化钠能被醋酸锌定量沉淀为硫化锌，并在测试介质中全部溶解．由于使用一价离子的校正曲线，使测定的灵敏度和精密度均有所提高，检测下限可达 $5\times10^{-6}M$ S^{2-}．碘的挥发不会对本法引入误差．如果被测水样中硫离子量低于 $5\times10^{-6}M$，可增加取样量，沉淀后用少量测试介质溶解进行测定．实验中发现，在有碘存在时，ZnS 沉淀易溶于测试介质中，并且即使碘离子浓度低至 $10^{-5}M$，电位值随时间变化甚微．

3. 共存离子对测定的影响

在测定 $0.95\times10^{-5}M$ Na_2S 时，分别加入 $10^{-2}M$ $NaNO_3$、$NaHCO_3$、NH_4Cl、KBr、$5\times10^{-3}M$ NaH_2PO_4、$10^{-3}M$ KF，均不影响硫的测定．但还原性离子[SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$]因能还原 I_2 而干扰测定，必须予以分离．Novkirishka[5,6]使用沉淀酸化吹气装置进行分离，设备复杂．我们试用醋酸锌沉淀硫离子后通过过滤除去干扰，操作简单分离效果较好(见表1)．

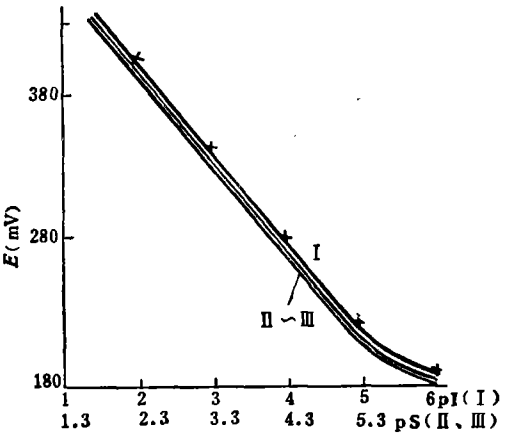

图 1　标准曲线

曲线 I. KI 标液直接配制测得
曲线 II. Na_2S 标液经反应(1)所得
曲线 III. $ZnAC_2$ 沉淀 Na_2S 标液滤出 ZnS 沉淀后测得

4. 水样分析

结果(表 2)说明，本法可用于地表水中硫的分析．

表 1　合成试样分析结果

加入硫 ($M\times10^{-5}$)	未沉淀分离前测得 S^{2-} ($M\times10^{-5}$)	沉淀分离后测得 S^{2-} ($M\times10^{-5}$)	平均值 ($M\times10^{-5}$)	标准偏差 ($M\times10^{-5}$)	变动系数 (%)	相对误差 (%)
0.95	4.50	1.01, 1.00, 0.94 1.00, 0.99	0.99	0.0278	2.81	4.21

表 2　小清河水样测定与回收结果

水中硫含量* ($M\times10^{-6}$)	加入硫含量 ($M\times10^{-5}$)	回收硫** ($M\times10^{-5}$)	标准偏差 ($M\times10^{-5}$)	回收率 (%)
8.2	1.00	0.99	1.95×10^{-2}	99.4

* 七次测定的平均值，结果分别为 8.1、8.4、8.4、8.1、8.4、8.1、8.1($M\times10^{-6}$)．
** 五次测定的平均值，结果分别为 1.00、0.97、1.02、0.98、1.00($M\times10^{-5}$)．

参 考 文 献

[1] Hsue, T. M. et al., *Anal. Chem.*, **40**, 1054 (1968).
[2] Bock, R. et al., *Z. Anal. Chem.*, 240, 381 (1968).
[3] Gulens, J. et al., *Anal. Chem.*, **50** 782 (1978).
[4] Mirna, A., *Z. Anal. Chem.*, **254**, 114 (1971).
[5] Novkirshka, M. et al., *Mikrochimica Acta* **1**, 483 (1978).
[6] Novkirishka, M. et al., *Z. Anal. Chem.*, **305**, 411 (1981).
[7] 上海冶金研究所分析室等，分析化学，**6**，441 (1978).