

三、结 论

1. 采用过滤, 冷凝和吸附联用装置测定锅炉等固定污染源 PAH 的排放浓度, 快速准确, 简单方便。不同 PAH 的回收率达 68—98%, 适用于工作条件较差的现场采样。

2. 采用紫外和萤光双检测器, 检测灵敏度高, 分析效果好。

3. 内部和外部采样法各有其特点, 可根据具体情况选择适当的方法。

致谢: 本工作得到金祖亮, 董淑萍等同志热忱帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 中国医学科学院卫生研究所编, 烟气测试技术, 8—18 页, 人民卫生出版社, 北京, 1981 年。
- [2] 姚渭溪等, 环境科学, 3(1), 18(1982)。
- [3] 姚渭溪, 高效液相色谱两检测器联用测定多环芳烃, 第五届全国色谱会议论文集, 下卷, p. 421, 中国化学会编, 1985 年。
- [4] Billings, C. E., "Gas Stream Sampling" in *Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants*, P. J. Lioy et al., Eds., 6th Ed., Chapter B, p. 13, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1983.
- [5] Polcyn, A. J., *J. APCA*, 35(1), 54(1985)。
- [6] Junk, G. A. and Jerome, B. A., *International Lab.*, 14(1), 10(1984)。

催化动力光度法测定水中痕量银的研究

银 (I)- α , α' -联吡啶-过硫酸钾-还原型酚酞体系

蒋治良 梁爱惠 戴国忠

(广西师范大学化学系)

文献[1]报道通过动物实验证实银也是一种致癌物。美国公共卫生服务处(USPHS)和环保局(EPA)规定饮用水中银含量应低于 $50 \mu\text{g/L}$ [2]。因此银的环境监测愈来愈为人们所关心。研究一个适用于监测环境中痕量银的灵敏快速分析方法, 将具有十分重要意义。

水体中痕量银的测定, 目前主要沿用双硫腙萃取比色法和无焰原子吸收分光光度法, 前者方法的抗干扰能力差, 需用 CCl_4 有机溶剂进行萃取, 操作繁琐。后者方法虽然灵敏、快速, 但仪器设备昂贵, 一般实验室不易办到。

笔者发现在 α , α' -联吡啶存在下的碱性介质中, 痕量银 (I) 对过硫酸钾氧化还原型酚酞的显色反应具有强烈的催化作用, 本文

研究了这一新的指示反应——过硫酸钾氧化还原型酚酞及银 (I) 对该反应的催化效应, 利用固定时间法, 通过各种条件试验, 确立了测定痕量银的最佳条件, 建立了一个新的测定痕量银的催化动力光度分析法, 方法的灵敏度为 $4 \times 10^{-9} \text{g/ml}$, 线性范围为 0—115 ppb, 运用本法测定自来水、污染水中的痕量银, 获得了满意的结果。

实 验 部 分

一、仪器与主要试剂

1. 仪器 72 型分光光度计; LB 801 型恒温器。

2. 主要试剂 均用分析纯以上, 所有试剂溶液全部使用二次蒸馏水配制。

0.1mol/L 过硫酸钾; 0.5mol/L 氢氧化钠;

0.02mol/L α, α' -联吡啶(用 10%乙醇配制)。

0.004mol/L 还原型酚酞 称取 6.36g 酚酞于 250ml 烧杯中,加入 10g 氢氧化钠、10g 锌粉、约 50ml 水,盖上表面皿,置电炉上加热至无色后,再继续加热约 10min,冷却后,过滤于 500ml 棕色容量瓶中,洗涤锌粉数次,并稀释至刻度,即为 0.04mol/L 还原型酚酞。使用盐酸标准液测定其中氢氧化钠的浓度,吸取此液 50ml 于 500ml 棕色容量瓶中,加入一定量的氢氧化钠(使 500ml 该溶液里氢氧化钠的浓度为 0.1mol/L)然后用水稀释到刻度,即为 0.004mol 还原型酚酞。此液在使用时若有色,应加数粒锌粒摇荡之去色。

银标准溶液 称取 99.9% 的金属银 0.1000g 于 100ml 烧杯中,加入 3ml 浓硝酸,加热溶解,赶去氮的氧化物,冷却后,移入 1000ml 棕色容量瓶里,加水定容,摇匀。用时逐级稀释至 $1 \mu\text{g Ag(I)}/\text{ml}$ 。

二、实验方法

选用两支规格一致的 50ml 带玻塞的比色管,其中一支作非催化反应;于另一支管里加入 1.0ml 银标准液 ($1 \mu\text{g Ag(I)}/\text{ml}$) 作催化反应,然后分别加入 1.2ml 0.02mol/L α, α' -联吡啶,4.0ml 0.1mol/L 过硫酸钾和 2.5ml 0.5mol/L 氢氧化钠,均用水稀释到 25ml,摇匀。

另取两支规格一致的试管,分别加入 3.0ml 0.004mol/L 还原型酚酞,用水稀释至 15ml,摇匀。与上述比色管同置恒温器中,于 40℃ 恒温约 5min,然后分别将还原型酚酞迅速加入到上述两比色管中,并立即启动秒表计时,摇匀再置恒温器中,于 40℃ 恒温至 10min,取出后用(水温在 15℃ 以下)水冷却,倒入 3cm 比色皿中,置 72 型分光光度计上,以蒸馏水作参比,于 550nm 波长处,测量空白与含银(I)试液的吸光度 $A_{\text{非}}$ 与 $A_{\text{银}}$, 计算 ΔA 。

结果与讨论

一、吸收曲线

经显色后的溶液呈红色,在 72 型分光光度计上扫描,结果如图 1,图象表明,氧化产物的最大吸收在 550nm 波长处,本法选用此波长进行测定。

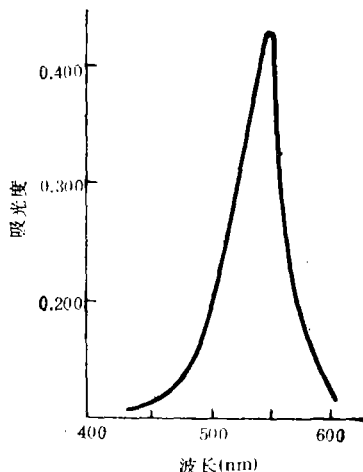


图 1 吸收曲线

二、试剂用量对反应速度的影响

按照上述实验方法,固定一定条件,分别改变 0.5mol/L 氢氧化钠、0.02mol/L α, α' -联吡啶、0.1mol/L 过硫酸钾和 0.004mol/L 还原型酚酞(在进行还原型酚酞用量试验时,必须用盐酸和氢氧化钠调节溶液的酸度保持一致)的用量,分别研究了它们与反应速度的关系,结果见图 2-5,为使 ΔA 值较大, $A_{\text{非}}$ 值较小,以取得足够的灵敏度与准确度,本法选用 3.4 毫升 0.5mol/L 氢氧化钠、1.2ml 0.2mol/L α, α' -联吡啶、4.0ml 0.1mol/L 过硫酸钾及 3.0ml 0.004mol/L 还原型酚酞。

三、温度与时间对反应速度的影响

按实验方法,固定其它条件,改变水浴温度,实验表明,当水浴温度在 35—45℃ 之间,催化反应速度随温度的升高而增加,非催化反应速度则变化不明显。当温度高于 45℃ 时,非催化反应速度迅速加快,催化反应速度仍继续增大,本法选用 40℃ 下进行实验。

其它条件一定,温度控制在 40℃ 时,随着反应时间的增长,催化反应速度线性增大,

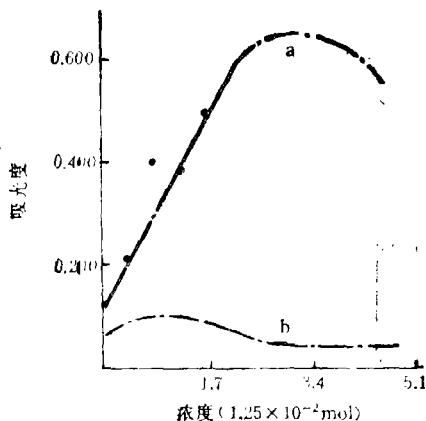


图2 NaOH 用量

a 催化反应体系 b 非催化反应体系

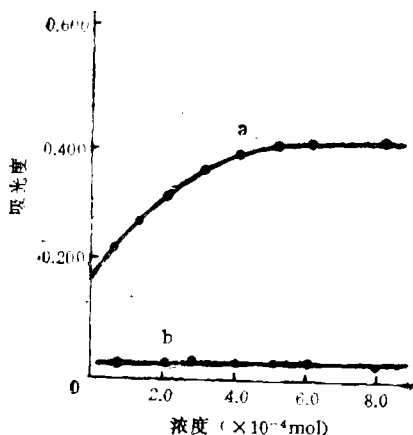


图3 α - α' 联吡啶用量

a 催化反应体系 b 非催化反应体系

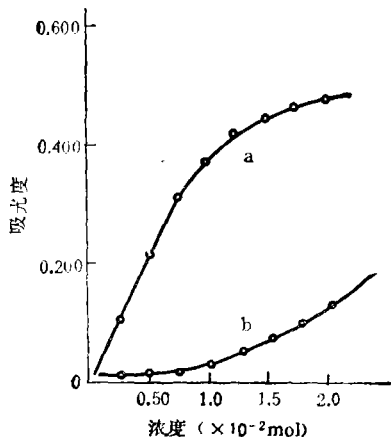


图4 K_2SO_4 用量

a 催化反应体系 b 非催化反应体系

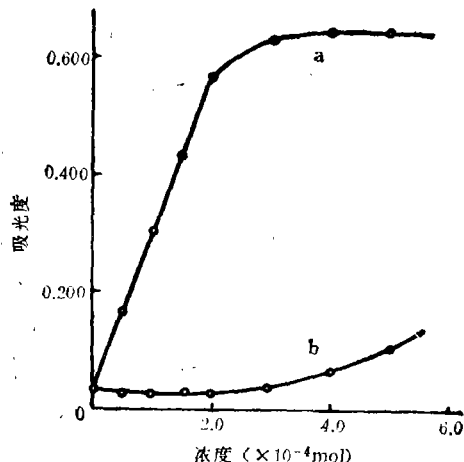


图5 还原剂酚酞用量

a 催化反应体系 b 非催化反应体系

非催化反应速度变化不明显,当反应时间超过 10min,催化反应速度变化缓慢,非催化反应速度则开始加快,本法选用反应时间为 10 min.

四、共存离子的影响

按照实验方法,对常见的 20 余种离子进行了干扰试验,当银 (I) 量为 $1\mu\text{g}/40\text{ml}$ 时,100 倍于银 (I) 的 Ca(II) 、 Ba(II) 、 Co(II) 、 Ni(II) 、 Fe(III) 、 Bi(III) 和 Cl^- 等,50 倍于银的 As(III) 、 As(V) 、 Ce(IV) 等,5 倍于银 (I) 的 Cu(II) 等,mg 级的 K(I) 、 Na(I) 、 $\text{NH}_4\text{(I)}$ 、 Zn(II) 、 Pb(II) 、 Sr(II) 、 Mg(II) 、 Mo(VI) 以及 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等,均无干扰.

五、工作曲线

取不同 μg 量的银 (I),按照实验方法进行实验,实验结果如图 6 所示,即表明在所选择的实验条件下银 (I) 含量在 0—115ppb 范围内与 ΔA 值成良好的线性关系.

试样分析与结果

吸取水样 100ml 于 250ml 烧杯中,滴加 5% H_2O_2 5 滴,浓硝酸 1—5ml,高氯酸 1—2 ml,加热消解后并蒸发至高氯酸冒白烟,冷却后用水冲洗烧杯壁,再蒸发至冒浓烟直至

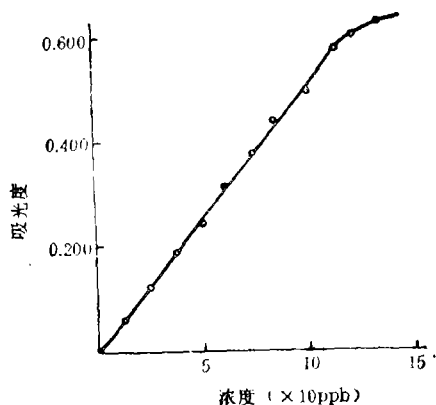


图 6 工作曲线

近干,冷却后,加入 1:1 硝酸 0.5—1ml,沿烧杯壁吹入少量水,置电炉上加热溶解残渣,然后将试液移入 100ml 容量瓶里,用氢氧化钠调节 pH $\approx$ 7,加水定容。

吸取上述试液 10ml,按实验方法进行测定,并求出银的含量及标准回收率,结果见表 1。

结 束 语

1. 实验表明,采用银 (I)- α, α' -联吡啶-过硫酸钾-还原型酚酞体系所拟定的分析方法,其特点是灵敏度、准确度都较高,选择性

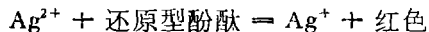
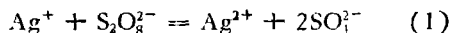
表 1 试样分析结果与标准回收率

试样名称	试液量 (ml)	加入 Ag(I) 量 (μg)	测得 Ag(I) 量 (μg)	回收率 (%)	本法结果 ($\mu\text{g/l}$)	它法结果* ($\mu\text{g/l}$)
自来水	10	0.00	0.162	98.8	16.2	16.0
	10	0.80	0.952			
桂林水	10	0.00	0.145	99.2	14.5	14.8
漓江水	10	1.20	1.335			
污染水 I	10	0.00	0.406	90.0	40.6	40.5
	10	0.40	0.766			
污染水 II	10	0.00	0.418	102.0	41.8	42.0
	10	0.40	0.40			

* 双硫踪萃取比色法。

较好,操作简便,无需任何特殊仪器,便于普及。

2. 在 α, α' -联吡啶存在下的碱性介质中,痕量银 (I) 催化过硫酸钾氧化还原型酚酞的机理,笔者认为:



体系中由于 α, α' -联吡啶与 Ag^{2+} 形成稳定的络合物,降低了 $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ 的氧化还原

电位,促使 Ag^+ 氧化到 Ag^{2+} 的反应加速进行,因而增强了 Ag^+ 的催化活性,提高了本法的灵敏度。在此 α, α' -联吡啶实质上是充当活化剂的作用。

参 考 文 献

- [1] 堀口博著(日)著,犹学筠译,《环境癌、职业癌、化学癌》,110,上海科学技术出版社,1982年。
- [2] APHA-AWWA-WPCF, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, p. 243, American Public Health Association, Washington, 14th, ed.