

环境污染分析译文集

第五集

科学技术文献出版社

一九七八年二月

环境污染分析译文集

第五集

(限国内发行)

编辑者：中国科学技术情报研究所

出版者：科学技术文献出版社

印刷者：北京印刷一厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 14.5印张 371千字

统一书号：17176·132 定价：1.25元

1978年2月出版

编 者 的 话

为适应我国环境保护工作和环境科学研究大干快上的需要，遵照伟大领袖毛主席“**洋为中用**”的方针，我们继续选编了“环境污染分析译文集(第五集)”。

在全国环境保护科技情报、刊物会议上，“环境污染分析译文集”已被列为全国环境科技情报网丛书之一，因此，本译文集自即期起将扩大编辑出版工作，目前暂定为每年两册。望有关兄弟单位，大力协助与支持这一工作。

本期译文集的主要内容包括：极谱及光谱方法的研究，离子选择性电极的应用，化学发光法及火焰发射光谱法的评述，环境中某些金属和有机致癌物的分析方法。此外还报导了气相色谱法，紫外分光光度法，比色法以及X射线荧光分析方法等。有些文章内容涉及和介绍了仪器分析中的检测极限，滤纸分析的误差，标准溶液的稳定性，新的分析试剂，离子检定器和样品的提取方法，以及残留分析中的一些问题。

由于我们政治与业务水平有限，有错误和不当之处，望广大读者批评指正。

中国科学院环境化学研究所
中国医学科学院卫生研究所
北京市环境保护研究所
中国科学技术情报研究所

1978

目 录

1. 一些 G—及 N—亚硝基化合物的极谱和光谱研究·····	(1)
2. 水样中丙稀醛的微分脉冲极谱测定·····	(8)
3. 单扫描极谱技术在地下水和地面水的微量污染研究中的应用·····	(12)
√4. 应用氟离子选择性电极监测空气中的氟化物·····	(17)
5. 选择性电极测定水和废水中的氨·····	(20)
6. 可消除干扰离子的灵敏铅离子选择电极用以测定水中硫酸盐·····	(24)
7. 用氨气敏电极测定水和废水中的氨、硝酸根和有机氮·····	(27)
8. 8-羟基喹啉萃取后直接电位法测定水中的氟·····	(34)
9. 化学发光法·····	(38)
10. 气体分析中的化学发光和火焰发射光谱·····	(47)
11. 利用化学发光分析大气污染气体成分·····	(58)
12. 大气中苯并(a)芘的分布 ·····	(65)
13. 多环芳烃在环境中的负荷和循环·····	(76)
14. 环境空气中的多环芳烃分析法·····	(82)
15. 环境大气中痕量有机蒸气污染物的收集和分析(I)·····	(91)
16. 环境大气中痕量有机蒸气污染物的采集和分析(II)——有机蒸气在吸附 介质上的热解吸·····	(97)
17. 土壤中多环芳烃的简易分析法·····	(102)
18. 致癌性芳烃的生物学检验·····	(110)
19. 大气中致癌物质的生物学检查法·····	(114)
20. 苯并芘羟化酶的诱导作用作为监测海洋油污染的现场评价·····	(122)
21. 用 Azure A 法测定水中阴离子表面活性剂 ·····	(124)
22. 安大略农业土壤中的金属·····	(131)
23. 用硝酸-过氧化氢提取土壤和底质中的微量金属 ·····	(145)
24. 微量汞的测定·····	(149)
25. 用二乙基二硫代氨基甲酸银法测定三价砷及总砷·····	(169)
26. 仪器分析中的检测极限·····	(170)
27. 用气-液色谱电子俘获鉴定器测定水中丙烯酰胺单体的改进法 ·····	(174)
28. 天然水中 3-三氟甲基-4 硝基酚的气液色谱分析 ·····	(179)
√29. 用电子捕获鉴定器气相色谱仪分析水中硝酸盐、亚硝酸盐和气体中的氮 氧化物·····	(183)
30. 气相色谱法浓缩和分析环境空气和烟囱的痕量工业有机污染物·····	(188)
31. 从环境样品中提取汞的改进的消化法·····	(195)
32. 残留物分析中的一些问题·····	(199)
33. 水中活性含氮物质的毒性估价·····	(201)
34. 排水中微量油分的分析·····	(207)
35. 利用二苄叉-D-山梨糖醇胶共沉淀方法作水中微量元素的荧光 X 射线分析 ·····	(215)
36. 用紫外比光度法测定五氯苯酚·····	(220)
37. 氟离子的稀标准溶液稳定性的研究·····	(223)
38. 由于滤纸吸附引起镉测定的误差·····	(225)
39. 一种镉的新的灵敏试剂——2-[2-(5-溴吡啶)偶氮]-5-间二甲氨基酚 ·····	(226)

1. 一些 C-及 N-亚硝基化合物的 极谱和光谱研究*

W. Franklin Smyth, P. Watkiss, J. S.
Burmicz and H. O. Hanley

亚硝胺不仅有致癌能力,而且具有附加致变,胚病变和怪胎作用。它们由仲胺上的亚硝酸根作用形成,食物和酒精饮料中的这类化合物的易挥发组份,通常先汽馏,然后以气-液色谱-质谱化验之^[1]。最近对其它亚硝基化合物如亚硝基苯酚类的形成和可能的危害效应已有讨论^[2,3]。

所有亚硝基化合物都是可以极谱还原的; C-和 N-亚硝基化合物^[4-6]的还原机理,以及灵敏极谱方法化验二烷基-N-亚硝胺类^[7-10]已屡见讨论。

本文叙述不同 C-及 N-亚硝基化合物结构方面的光谱和极谱研究,并讨论了用示差脉冲极谱测定痕量这类化合物。

实 验

装置: P. A. R. 174 型极谱分析器, 取 d.c 型及示差脉冲型工作, 配备装有饱和甘汞电极的 Kalousek 微型电池, 滴汞电极具有下列特性: 流速 $m=1.73$ 毫克/秒, 在饱和甘汞电极电位, 汞柱高 $h=80$ 厘米的 1 M KCl 中滴下时间 $t=4$ 秒, 用 100 毫伏调制放大的分析器时控制滴下时间为 1 秒。

试剂: 亚硝基化合物样品来自捐赠者或化学品供应者。各种化合物 (大约 10^{-3} M) 的储备液配成 A. R. 甲醇溶液, 保存在暗处冷冻以减少分解。

储备 Britton-Robinson 缓冲溶液 (pH ~ 2.0) 是由 A. R. 级试剂配成的 0.04 M 硼酸、

磷酸和醋酸溶液, 由此溶液加入适量 0.1 M 氢氧化钠配制成不同 pH 值的缓冲溶液。

操作: 极谱法: 取 2 ml 适当支持电介质, 内含 10^{-4} M 亚硝胺, 通 N_2 除氧 3 分钟, 用 10 mV/S 及 100 mV 的调制振幅记录 $i-E$ 曲线。取直流型及示差脉冲型。

水相亚硝基化合物的极谱监测 (在溶剂萃取步骤里, 放 5 ml 5×10^{-5} M 化合物溶液缓冲在特定 pH)、用 5 毫升溶剂摇动十分钟, 记录萃取前后的 $i-E$ 曲线, 假如亚硝基化合物完全被萃取, 分离有机相, 蒸发掉溶剂, 以合适的支持电介质将残留物配到 5 ml 体积极谱测定。

结 果

按照所研究的化合物的结构叙述结果是便利的。

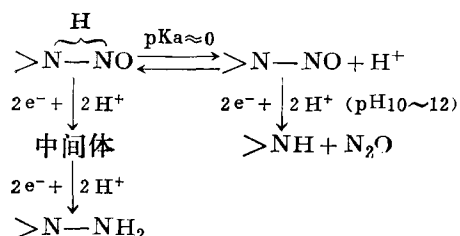
A 组化合物:

已研究五种化合物: 二甲基-N-亚硝胺 (I)、亚硝基替哌啶 (II)、双环己基-N-亚硝胺 (III)、N-亚硝基-3-甲胺基硫烷 (IV) 及双异丙基-N-亚硝胺 (V)。

在 pH 2-14 之间所有上面这些化合物都以中性分子存在。在此 pH 范围都能被萃取到非水溶剂如二氯甲烷中去 (例如 99% 的亚硝基替哌啶), 紫外光谱随 pH 的变化表明只有一个读数为 0 ± 2 的 pKa 值, 相当于

* 紫外光谱部分有删节。

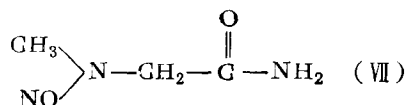
形成质子化的N-亚硝胺。过此 pK_a 质, 观察到 $E_{1/2}$ 随 pH 的变化从约 25 mV/pH 突变到 110 ± 20 mV/pH (表明质子型还原波消失, 同时出现中性分子还原波), 并得到读数为 7 ± 1 的 pK_a 值。用微库仑法断定质子型(pH 5)还原波为 4-电子过程, pH 10 时为 2-电子过程。极谱表明 75% 的电活性物质还原未有新的电活性物形成。紫外光谱表明未有新的谱带。A 组化合物极谱波的对数分析, 即 $\log[i/(i_d - i)]$ 对 E 作图, 表明在酸性介质($pK_a < pH < 5$)中有二个线性部分, pH 10~12 之间有一个线性部分, 这些观察跟下列图式相符:



电介的最终产物就是以前^[5,6]提出的这些。缓冲在 pH 2 的溶液中的化合物 I—V 的半波电位分别为 -0.90、-0.74、-0.75、及 -0.84 伏 (对 S.C.E.)。在 pH 2 (及在 pH 10~12) 时, 这些化合物的示差脉冲极谱呈现很宽的峰 (图 1), 半峰宽为 230 ± 20 mV。双环己基-N-亚硝胺例外, 它的半峰宽为 160 mV。浓度在 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ M 之间, 这些峰给出良好的 i_p 对 c 的线性关系。低于 10^{-6} M 时峰消失的支持电介质的背景里。为探索其可能的选择性, 分析了 2.5×10^{-4} M 二甲基-N-亚硝胺及 1.85×10^{-4} M 亚硝基嘧啶混合液, 因为这两个化合物的半波电位相差最大。结果表明 (图 1) 不完全分辨。更加复杂的混合将更难以分辨。

B 组化合物

二苄基-N-亚硝胺(VI)及 N-亚硝基肌氨酸酰胺(VII)作为本组化合物的成员试验。



VI 的紫外光谱随 pH 变化有两个变化, 在中性溶液 ($\epsilon = 1.22 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 中处在 235 毫微米的谱带经过 pK_1 值 (0.7) 移动到 244 毫微米; 大于 pH 12, 235 nm 的谱带移动到 225 nm ($\epsilon = 1.72 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)。应用 Henderson 公式给出 13.7 的 pK_2 值。VII 的紫外光谱同样表明随 pH 有两个变化: 中性介质 ($\epsilon = 3.76 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 中 232 nm 的谱带移动到 236 nm ($\epsilon = 1.70 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), pH_1 低于, pK_1 值为 0, pH 大于 12 ($pK_2 = 12.75$), 此谱带移动到 241 nm ($\epsilon = 0.37 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)。

10^{-4} M 的 VI、VII 溶液, $E_{1/2}$ 及 i_{lim} 随 pH 的变化有点相似于酸性介质 A 组化合物。化合物 VI 在 pH 0~5、化合物 VII 在 pH 0~7 得到 4-电子还原波。VI 在 pH 7 及 VII 在 pH 8.5 两者都降变为 2-电子波。至于 A 组化合物, 相应于中性分子的还原波跟 pH 无关。在 pH 12~14 间, VII 的 2-电子波渐渐地消失, 证实碱性介质中有酸-碱平衡存在。

在整个 pH 范围, $E_{1/2}$ 值非常相似于 A 组化合物; pH=2 时, VI 的 $E_{1/2} = -0.73$ V, VII 的 $E_{1/2} = -0.81$ V。在 pH 为 2 和 11 时, 半峰宽均为 170 ± 10 mV。在 pH=2 时 4-电

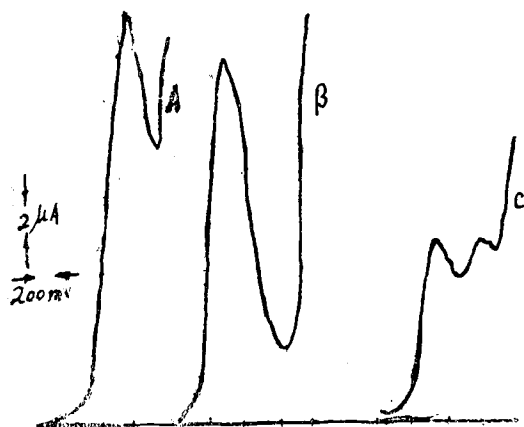


图 1 脂族N-亚硝胺在B-R缓冲液(pH 5)的示差脉冲极谱

A. 二甲基亚硝胺 5×10^{-4} M; B. 亚硝基嘧啶 3.7×10^{-4} M; C. 等量 A、B 混合。仪器条件: 扫描速率 1 mV/s, 滴下时间 1 秒; 调制振幅 50 mV。

子还原或 pH=11 时 2-电子还原的 i_p 对浓度的校正曲线的线性下降到 10^{-6}M 。pH=8 时, 化合物 VII 的 d.c. 极谱在共轭酸的还原波上产生极大, 在示差脉冲极谱上有尖的前波 (图 2), 这种现象可作鉴定用。二正丙基-N-亚硝胺也观察到这种效应。

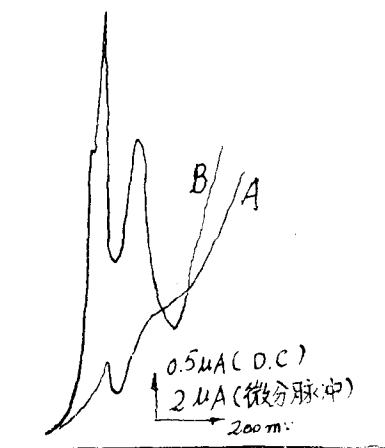
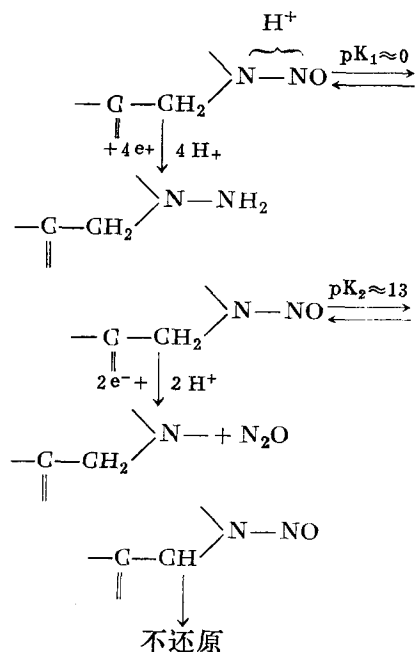


图 2 10^{-4}M 二苯基-N-亚硝胺于 pH 8 的 B-R 缓冲溶液中的极谱图

A. d.c. 型极谱波; B. 示差脉冲型极谱波。仪器条件: 扫描速率 10 mV s^{-1} ; 滴下时间 1 秒; 调制振幅 100 mV ; 起始电位 -1.0 V 。

对 B 组化合物提出下列图式:

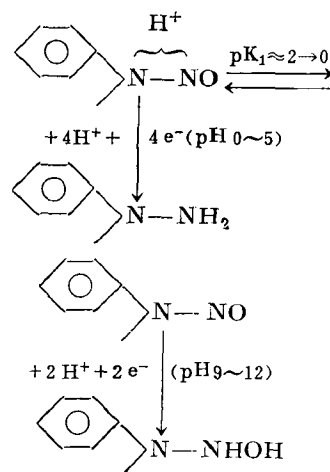


C 组化合物:

虽然通常承认二苯基-N-亚硝胺 (VII) 并不是致癌物, N-甲基-N-亚硝基苯胺 (IX) 有致癌毒性, 对祇少有一个苯基联接到 N-NO 基团的 N-亚硝胺进行研究, 假使在极谱上找到某些差异, 这将用于把 C 组化合物跟 A、B 组的那些化合物区别开来。

VII 及 IX 两者在酸性介质中质子化的 pK_1 值分别为 -2.0 及 0.25 , 中性分子的最大吸收分别在 294 毫微米 ($\epsilon = 1.16 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 及 268.5 毫微米 ($\epsilon = 0.88 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)。IX 的质子化型出现在 267.5 毫微米 ($\epsilon = 0.73 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 在碱性介质 pH $11 \sim 14$ 间未观察到光谱变化。两种化合物表现出相似的极谱行为, pH $0 \sim 5$ 给出 4-电子还原波, pH $9 \sim 12$ 给出 2-电子还原波。 pK'_1 值 VII 为 7.0 , IX 为 7.4 , VII 的 $E_{1/2}$ 为 -0.6 V , IX 为 -0.38 V , 它明显地跟 A、B 组化合物分开。pH 2 时, 这些化合物的示差脉冲极谱图呈现出很好的峰, VII 及 IX 的半峰宽分别为 85 mV 及 70 mV , 能很好地跟支持电介质的背景分开。校正曲线的线性部分下降到 $5 \times 10^{-8}\text{M}$ 。pH 11 时, 还原电位有类似的分开 (VII 为 -0.95 V , IX 为 -0.73 V), 但峰高仅为 pH 2 时的 $\frac{1}{3}$, 峰也比较宽。

提出下列图式来描述 C 组化合物的光谱和极谱行为:



这些连有苯基的 *N*-亚硝胺在酸性介质的还原过程经过羟胺中间体^[4], 因此, 碱性介质中 2-电子还原可能相当于还原到羟胺, 它处在非质子化状态不能被进一步还原。在 d.c. 及示差脉冲型中得到的波形跟 B 和 C 组的那些化合物完全不一样, 这暗示在整个 pH 范围内有不同的还原机理, VIII 波的对数分析证实了这一点^[11]。

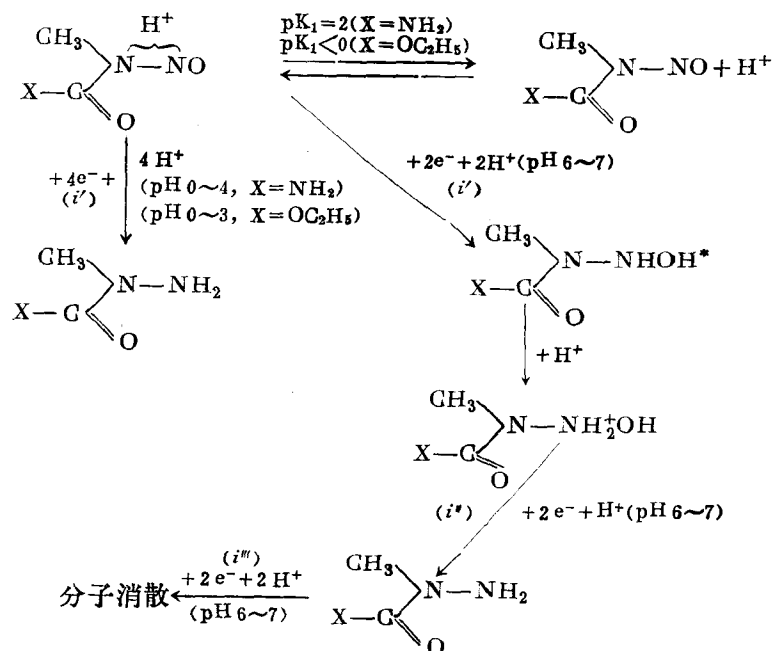
D 组化合物:

在此标题里研究的化合物有三个, 乙基甲基-*N*-亚硝基氨基甲酸酯 (X), *N*-甲基-*N*-亚硝基脒 (XI) 及 *N*-甲基-*N*-亚硝基-*N'*-硝基胍 (XII), 这些化合物都有强烈的致癌性和致变性。

pH 0~14 间 X 的光谱无变化 ($n=244$ nm, $\epsilon=0.1 \times 10^4$ l mol⁻¹ cm⁻¹; 265 nm, 0.09×10^4 (拐点) 及 370 nm 0.009×10^4), 而 XI 有两个吸收型, 相当于质子化 *N*-NO 部分 (225 及 242 nm, $\epsilon=1 \times 10^4$ l mol⁻¹ cm⁻¹; 350 nm 为 0.2×10^4) 及中性分子 (233 nm $\epsilon=2 \times 10^4$), 这相当于 $pK_1=2.0$ 。二氯甲烷萃取中性型 XI 有 60% 的效率, 萃取 X 有 95% 的萃取效率。然而, 化合物 XII 在 pH 0~14 间有相当于二阳离子、一阳离

子、中性分子及阴离子的四个不同吸收型, 在波长 267 nm ($\epsilon=1 \times 10^4$ l mol⁻¹ cm⁻¹), 273 nm ($\epsilon=1.15 \times 10^4$), 268 nm ($\epsilon=1.0 \times 10^4$), 263 nm ($\epsilon=0.75 \times 10^4$) 处分别出现最大吸收, 用 Handerson 公式给出 pK_a 值 1.0, 7.3 及 11.3。这个化合物跟 pK_a 值接近于 1 及 12 的二苯胍比较, 提出 XII 在 pK_a 7.3 处相当于 *N*-NO 基团上失去一个质子。

图 3 表示化合物 X、图 4 表示化合物 XI 的 i 对 pH 及 $E_{1/2}$ 对 pH 的图。显然, 这两个化合物的极谱行为是相似的, 在酸性介质中 (XI 在 pH 0~4, X 在 pH 0~3) 得到 4-电子还原波 (i'), 在高 pH 值, 衰变为 2-电子还原波, 并同时出现两个相当于 2-电子过程的新波 (i'' 和 i''') 在 pH 8~9 时这两波消失。主波 (i) 的波高恒定 (X, pH 5~8; XI, pH 6~8), 然后到 pH 10 逐渐消失。波 i' 的衰变跟酸-碱平衡无关, 但相当于分解作用, 因为化合物 X 及 XI 在大于 pH 10 没有紫外光谱。图 5 表示乙基甲基-*N*-亚硝基氨基甲酸酯在 pH 2.5 及 8 的这种行为。峰是宽的, 半峰宽约为 200 mV, 但 X 及 XI 在中间 pH 值的极谱图呈现出三个特征峰。下面图式表示 X 及 XI 的光谱和极谱结果:



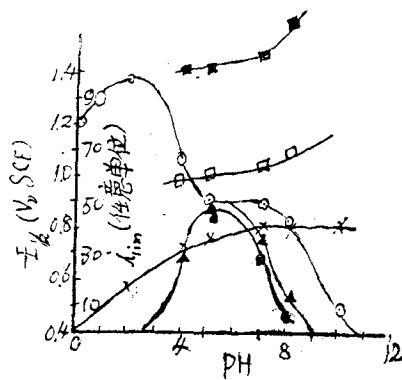


图 3 乙基甲基亚硝基氨基甲酸酯的 $E_{1/2}$ 及 i_{lim} 随 pH 变化
 (○) i'_{lim} (▲) i''_{lim} (●) i'''_{lim}
 (×) $E'_{1/2}$ (□) $E''_{1/2}$ (■) $E'''_{1/2}$

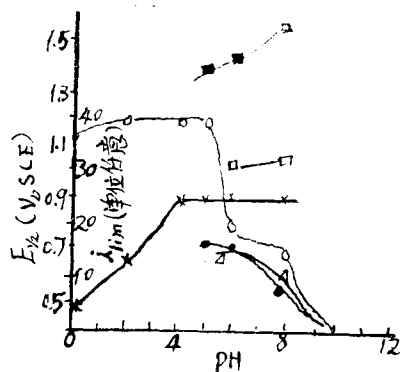


图 4 N-甲基-N-亚硝基脒的 $E_{1/2}$ 及 i_{lim} 随 pH 变化
 (○) i'_{lim} (△) i''_{lim} (●) i'''_{lim}
 (×) $E'_{1/2}$ (□) $E''_{1/2}$ (■) $E'''_{1/2}$

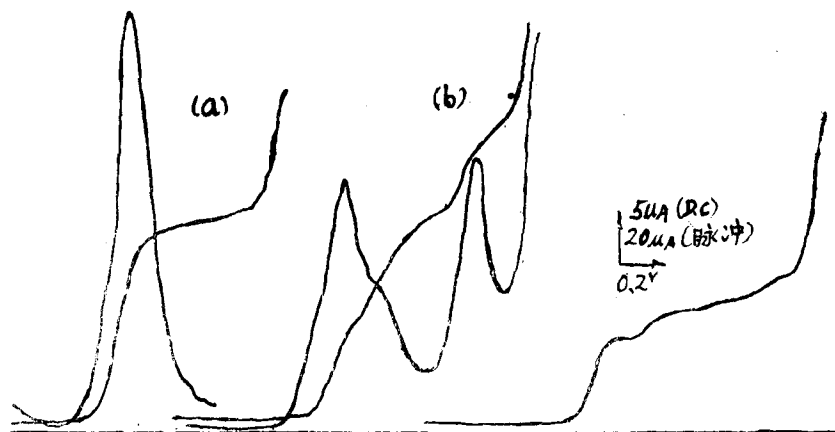


图 5 5×10^{-4} M 乙基甲基亚硝基氨基甲酸酯在 B-R 缓冲溶液中的 d.c. 及示差脉冲阴极极谱图。(a) pH 2.0; (b) pH 5.0; (c) pH 8.0。仪器条件:扫描速率 10 mVs^{-1} , 滴下时间 1 秒; 调制振幅 100 mV, 起始电位 0 伏。

图 6 表示 pH 0-12 之间 N-甲基-N-亚硝基-N'-硝基脒 (XII) 的 d.c 极谱波, 还给出 pH 2 的示差脉冲阴极极谱图, 表示有大约 80 mV 半峰宽的三个特征峰。在 pH 0-6, 有三个波, 前两个表示 4-电子过程, 第三个为 2-电子过程, pH 8-10, 这三个波实际上合併, pH 12, 所有波都衰变到它们原来高度的一小部分。这些行为说明在 pH 0-6, 头两个波相当于 $>\text{N}-\text{NO}$ 基团还原, 它的出现比本文早先研究过的任何亚硝胺都容易, 第三波相当于偶氮甲碱基的 2-电子还原。这说明了在酸性介质中(跟图 8 的二甲基硝胺对照) $=\text{N}-\text{NO}_2$ 基团是电活性的。没有确定碱性

介质中的反应机理。

E 组化合物

图 7 表示 10^{-4} M 的几种芳香族 G-亚硝基化合物的示差脉冲阴极极谱图, 在 pH 10 时有大而且非常尖的峰 (半峰宽约 50 mV), pH 2 时不存在分析上可用的峰。不幸, 邻-及对-亚硝基化合物的峰电位接近相同, 因此, 芳香族 G-亚硝基化合物虽然赋与这非常灵敏的极谱波但甚少选择性。因为一些食品中硝基苯酚伴随亚硝基苯酚一起被检出^[12]。已记录到 pH 2 及 pH 10 的缓冲溶液中, 对一硝基苯酚的示差脉冲阴极极谱图。与对亚硝基苯

分析应用

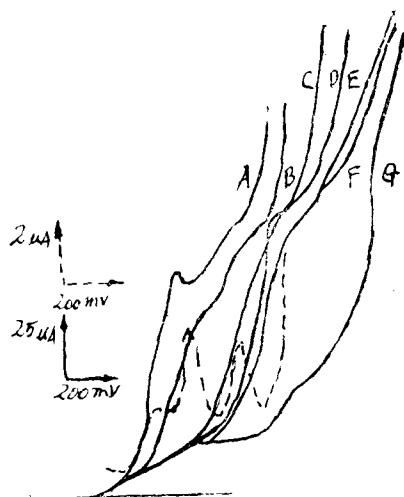


图 6 10^{-4} MN-甲基-N'-亚硝基-N'-硝基胍的波形随 pH 变化。(A) pH 0, (B) pH 2.0, (C) pH 4.0, (D) pH 6.0, (E) pH 8.0, (F) pH 10.0, (G) pH 12.0 (全是 B-R 缓冲溶液)。仪器条件: 扫描速率 10 mV/s, d. c 型, 滴下时间 1 秒, 起始电位 0 V (虚线表示 pH 2.0 的示差脉冲极谱图)。

酚相反, 对硝基苯酚在 pH 2 的缓冲溶液给出最大和最尖的峰, 半峰宽 100 ± 10 mV, ($E_p = -0.23$ V)。

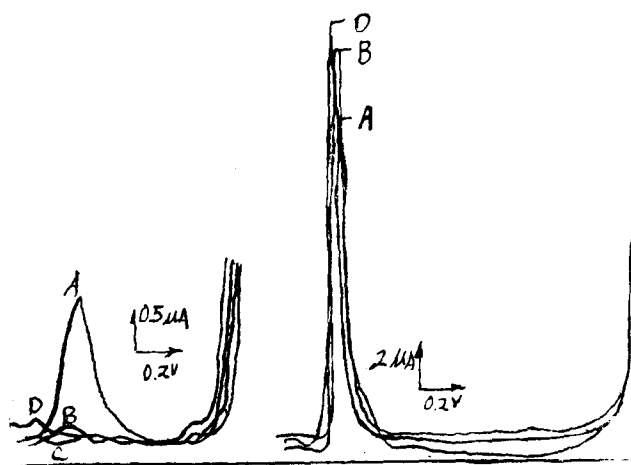


图 7 C-亚硝基化合物在 B-R 缓冲液中的示差脉冲极谱: (a) pH 1.8, (b) pH 10.0, (A) 对-亚硝基苯酚; (B) NN'-二甲基-对亚硝基苯胺 (C) 4-亚硝基-安替比林; (D) 2-亚硝基-1-萘酚。仪器条件: 扫描 5 mV/s, 滴下时间 1 秒, 调制振幅 50 mV, 起始电位 0 V

因为 A 组化合物的示差脉冲半峰宽最大, 为得到某些选择性的测定已作出几种努力减低峰宽。Pulidori 等^[5,6]指出这些化合物的 4-电子还原由于吸附效应而复杂化, 而碱性介质的 2-电子还原不是这样。但是, pH 10-11 的示差脉冲极谱峰高降低了 $\frac{1}{3}$, 不过半峰宽不变。因为碱性介质中的极谱峰跟支持电介质的背景分开, 其检出极限仍跟酸性介质中相同 (大约 10^{-6} M)。

对于其它分析技术如气体色谱, 用氧化剂例如过氧三氟乙酸及过氧化氢或曝露于紫外光^[13]将亚硝胺转变为硝胺。因为可以料想到硝胺类是电活性的, 记录了二甲基硝胺在不同 pH 时的示差脉冲极谱图 (图 8)。在碱性介质中有 2 个峰, 但两峰都跟它的母体亚硝胺的峰一样宽, 没有更可取的分析适用性。

还用加热方法试图增加选择性, 用 Hg 层作参考电极的微型 Kalousek 电池中的溶液加热到 80°C , 记录 N-亚硝基吡啶的示差脉冲极谱图跟 25°C 时的作比较, 峰高增加 $\frac{1}{3}$, 峰电位微向正移, 但峰宽不变。

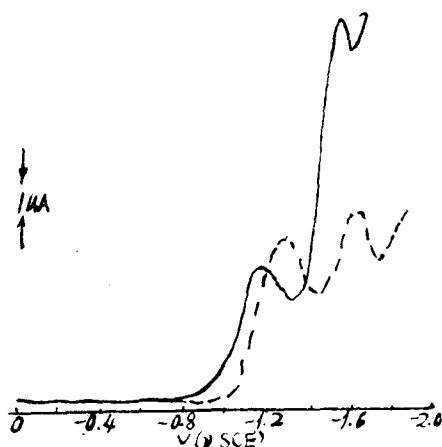


图 8 10^{-4} M 二甲基硝胺在 B-R 缓冲溶液 pH 7.4 的示差脉冲极谱图, (.....) B-R 缓冲液 pH 11 (在 pH 1.8 的 B-R 缓冲溶液中无波)

浓度为 $10^{-5}M$ 的亚硝基化合物(代表A-E组)在酸性pH 2.0、及碱性 pH 10.0 的溶液中的示差脉冲极谱的结果列于表 I。结果表明属于 A-D 组的化合物在酸性介质中的峰比碱性介质中的大。从酸性到碱性变化,峰没有变尖,因此,这些化合物最好在酸性介质中测定(即 pH 2.0)。A、B 组的灵敏度大约为 $10^{-6}M$ (还原波跟底液背景邻近), C、D 组约为 $10^{-7}M$, E 组化合物生成的峰比已研究的其它亚硝基化合物都尖且大, $i_p \sim$ 浓

度的线性关系降低到 $5 \times 10^{-8}M$ 。亚硝基苯酚最好在缓冲到 pH 10 的溶液中测定,硝基苯酚最好在 pH 2 测定。

pH 4 时,发现二氯乙烷是萃取亚硝基化合物中性分子、除 N-甲基-N-亚硝基-N'-硝基胍外的最有效的溶剂。 $10^{-5}M$ 溶液的萃取百分数从 60% (N-甲基-N-亚硝基胍)到 100% (对亚硝基苯酚) 间变化,因此选择溶剂萃取仅可用于将 N-甲基-N-亚硝基-N'-硝基胍跟其它亚硝基化合物分开。

表 I 亚硝基化合物的示差脉冲极谱值 (下面划线的波推荐作分析用)

化 合 物	pH 2.0		pH 10.0	
	E_p	$i_p(\mu A)$	E_p	$i_p(\mu A)$
A 组: N-亚硝基吡啶	<u>-0.75</u>	1.5	-1.35	0.75
二甲基亚硝胺	<u>-0.87</u>	2.0	-1.55 ^b	0.75
B 组: 二苯甲基亚硝胺	—	—	-1.35	0.65
N-亚硝基肌氨酸酰胺	—	—	-1.35	0.50
C 组: 二苯基亚硝胺	-0.6	2.5	<u>-0.95</u>	0.50
N-甲基-N-亚硝基苯胺	-0.65	3.0	<u>-1.20</u>	1.00
D 组: N-甲基-N-亚硝基胍	-0.65	1.5	- ^a	- ^a
N-甲基-N-亚硝基-N'-硝基胍	-0.28 ^b	1.0	-1.1 ^b	0.8
	<u>-0.40</u>	2.0	-1.28	1.2
	-0.65	2.5		
E 组: 对亚硝基苯酚	+0.13	0.5	<u>-0.39</u>	3.5
	-1.0	0.5	-0.89	2.0
			-1.08	1.5
对硝基苯酚	-0.03	0.5		
	<u>-0.22</u>	3.0	-0.90	2.0
	-1.0	0.5	-1.08	1.5

a. 未见到波;

b. 呈阶梯形;

用二氯甲烷萃取 A-E 组的混合亚硝基化合物,示差脉冲极谱能鉴别 E 和 C 组化合物,但不能鉴别 AB 和 D 组化合物,除非混合物只含两种这类化合物。通常从食品中还萃取其它极谱活性物质例如杂环类的糖醛,它们像二羟基亚硝胺那样在相当负的电位还原。因此,本结果表明极谱测定最好用于较正电位还原的亚硝基化合物,例如更加高度共轭的亚硝基化合物给出较大且较尖的示差

脉冲极谱峰。

摘 要

用极谱和光谱研究了广泛范围的 N-亚硝基化合物。通常在酸性介质中 $=N-NO$ 基团以 4-电子波还原,它最适合于示差脉冲极谱的痕量分析,假如亚硝胺基团上附着的基团 R 和/或 R' 是饱和的,那么得到的示差

脉冲极谱峰宽, 在混合物的分辨上用途小, 检出极限在 10^{-6} M 数量级。假如 R 和 R' 不饱和, 极谱峰尖得多, 混合物可被分辨, 检出极限为 10^{-7} M。G-亚硝基及 G-硝基化合物最好用示差脉冲极谱测定, 因为波比较大、比较尖, 而且还原发生在较正的电位, 这样从食品或其它中共萃取的干扰物的干扰最小。

参 考 文 献

- [1] P. Bogovski, R. preussman and E. A. walker (Eds), N-nitroso Compounds, Analysis and formation, W. H. O. Publication, 1972.
- [2] B. C. Challis, Nature (London), 244(1973) 466.
- [3] M. E. Knowles, J. Gilbert and D. J. McWeeney, Nature (London), 249 (1974) 672.
- [4] L. Meites, Polarographic Techniques, Tables, Interscience, 1965.
- [5] F. Pulidori, G. Borghesani, C. Bighi and R. Pedriali, J. Electroanal. anal. Chem., 27 (1970) 385.
- [6] G. Borghesani, F. Pulidori, R. Pedriali, and C. Bighi, J. Electroanal Chem., 32 (1971) 303.
- [7] C. L. Walters, E. M. Johnson and N. Ray, Analyst (London), 95 (1970) 485.
- [8] A. Malins, J. Agr. Food Chem., 18 (1970) 740.
- [9] D. Daiber and R. Preussman, Z. Anal. Chem., 206 (1964) 344.
- [10] L. Sander, J. Ass. Offic. Anal. Chem. 53(1967) 209.
- [11] J. Springall and P. Watkiss, Analytical Report, Chelsea College, 1974.
- [12] M. E. Knowles, Private Communication, Chelsea College, December 1974.
- [13] R. W. Rivers, M. Sc. Dissertation, Chelsea College, 1973.

(陆宗鹏译自“Anal. Chim. Acta”, (1975), vol. 78, No.1, 81~92. 高小霞校)

2. 水样中丙烯醛的微分脉冲极谱测定

Lyman H. Howe

微分脉冲极谱法测定天然水样中 0.05~0.5mg/l 的丙烯醛已有报导。在一个相对于饱和甘汞电极(SCE.NaCl)电位为 -1.2 伏、加有 0.09% 乙二胺四乙酸用以防止锌的干扰的 pH 7.2 的磷酸盐缓冲溶液中(0.09 M)测定丙烯醛。在 pH 6.8~7.2 范围内 2.0 mg/l 的锌不影响丙烯醛的回收。含有 0.10 mg/l 和 0.30 mg/l 的丙烯醛标准溶液重复分析七次, 得到相对标准差为 7.6% 和 4.3%, 百分准确度为 -2.9 和 -3.3。

前 言

丙烯醛是一种学名为 Propenal 的烯醛, 它被注明用于控制污垢的生长, 在火电厂中的热交换系统和其它的服务行业供水系统中

它也可能作为一种 Asiatic 锅垢的破坏剂被用于抑制 Asiatic 锅垢的生长^[1], 但是, 关于这方面的应用目前还不能注册登记。丙烯醛浓度约 0.30 毫克/升的用量已经有效地用于控制垢垢的生长, 也可以有效地控制 Asiatic 锅垢的为害^[1]。Betz 实验室的比色法^[2]经常

产生反复无常的结果,而且蒸馏和显色步骤耗费时间。

Moshier^[3]报导了一种分析水中丙烯醛的极谱法,检出限 10 毫克/升。Van Sandt 等人^[4]改进了 Moshier 法,检出限可达到 1 毫克/升,但是这个灵敏度对于监测浓度为 0.30 毫克/升的丙烯醛是不够的。

微分脉冲极谱仪非常灵敏而且节省仪器^[5],它能够把 Van Sandt 法^[4]的灵敏度提高到 0.5 毫克/升。微分脉冲极谱的理论和应用可参考文献^[5~8]。

实 验

试剂

氮气是用于驱除溶液中的空气,极谱分析是用通入零级氮气来清除氧气的。氮气先穿过一个带有专门的催化转换器并可加热到 600°C 的炉子(可向 Supelco, Bellefonte, Pa. 购买 02~2315 型的气体净化器),从炉子逸出的气体进一步通过三个装有多孔玻璃料的洗涤塔,二个装有 100 毫升带有锌汞齐的 2.4 M 的盐酸溶液,此酸溶液含有 0.1 M 氯化亚铬,还通过一个含有 100 毫升试剂水的洗涤塔。琼斯还原器的锌汞齐孔径 0.8~3.2 毫米。关于配制氯化亚铬洗涤器详见 Meites 的著作^[9]。

本研究所用的丙烯醛采用蒸馏提纯, 51~53°C 馏出液贮存在足够量的对苯二酚中,规定对苯二酚的最终浓度是 0.1% (W/V)(注意!丙烯醛是一种强烈催泪剂,并且强烈的刺激皮肤,应带手套并在通风橱处理。当热的或浓的丙烯醛和氧化剂、亚硫酸氢盐或其它化学物反应会引起爆炸。它也很容易燃烧)。

新蒸的丙烯醛的化验是用亚硫酸氢盐电位滴定^[10],终点大约在 pH 9.5。分析结果表明反应是一个亚硫酸氢盐分子和一个分子的丙烯醛络合。这个报导和终点没有登在文献中^[10,11]。Baker 和 Eastman 两家的丙烯醛

试剂用亚硫酸氢盐化验大约含有 65% 的丙烯醛。因此,新蒸的丙烯醛只要控制在 0.1% (W/V) 对苯二酚就含有 93% 左右的丙烯醛。

丙烯醛贮备液的配制。称取 1 克纯的丙烯醛(称准至 0.01 克),用一支称量吸移管移到一个装有试剂水的 1000 毫升的容量瓶中,稀释至体积,混匀。贮备液应化验标定。100 毫克/升丙烯醛标准液用贮备液稀释配制。贮备液和标准液当天标定。

磷酸盐缓冲液(pH 7.4)的配制。取 1.0 M 磷酸氢二钾(174.18 克/升)100 毫升和 1.0 M 磷酸二氢钾(136.09 克/升)100 毫升相混合,这些溶液可直接或是混合使用,以试验 pH 值对丙烯醛极谱行为的影响。

10% EDTA 溶液的配制。在水中溶解 25 克乙二胺四乙酸二钠盐($\text{Na}_2 \cdot \text{EDTA} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)并稀释到 250 毫升。必须加热到盐完全溶解,若是溶解不完全,溶液必须过滤,弄掉最初的 10 毫升滤液。

设备和极谱仪

所有的测量都采用普林斯顿应用研究所(PAR)那种带有机滴汞计时器的 174 型极谱分析仪和休斯顿 220-3-3 型 Omnigraphic X-Y 记录仪。滴汞电极是 Sargent-Welch 公司(Part No. S-29419)的一种每滴汞 2~5 秒的毛细管,在毛细管里汞柱高度调到以每滴汞 3 秒,自然滴溶到开口的 0.09 M 磷酸盐缓冲液中(pH 7.4)。电化学附件其余部份可从 PAR 得到:碳对电极,带有玻璃砂芯隔离的盐桥,充满饱和氯化钠的甘汞电极,除气管,电解池座架和电解池。必须用盐桥把参比电极与测试溶液隔离开,以防止极谱图基线倾斜。对电极是光谱纯的石墨棒。

使用下列专门设备。带有机滴汞计时器的 PAR 174 型极谱分析仪:滴汞时间 2 秒;扫描速率 2 毫伏/秒;显示指示为阳极正向指示,扫描指示为阴极反向指示;起始电位 -0.900 伏;范围 1.5 伏;对于 0.10 毫克/升丙烯醛的灵敏度是 0.5 微安,对于 0.30 毫克/升是 1 微安,对于 0.50 毫克/升

是2微安;振幅调节100毫伏;操作方式,微分脉冲;输出补偿,需要阴极反向装置。休斯顿 Omnigraphic 2200-3-3 记录仪按下述调整:记录仪Y轴调到1伏上面(0.039伏/毫米),X轴调在100毫伏上(3.94毫伏/毫米)

除了当时注明之外,另取10.0毫升丙烯醛样品分析。用1.00毫升磷酸盐缓冲液(pH 7.4)和100微升10%EDTA溶液处理。试验液含有0.10, 0.30和0.50毫克/升的丙烯醛,配制方法是向10.0毫升样品或试剂水加入10, 30, 和50微升浓度100毫克/升的丙烯醛标准溶液(使用Gentaur微量吸量管。这是从芝加哥Cole-Parmer仪器公司获得的),用不含氧的氮气除去溶液中溶解氧10分钟,从流动到停止允许1分钟时间。极谱扫描是从-0.900伏到-1.5伏之间(相对于SCE.NaCl)。

结果和讨论

丙烯醛的典型极谱图见图1。操作条件调节见“实验”部份。汞电极调到控制在2.7秒一滴,自然滴落到0.09 M磷酸盐缓冲液中,含有0.10, 0.30和0.50毫克/升的丙烯醛标准溶液的操作峰电流分别是112, 392和630毫微安。试剂空白的电流不测量。测量电流刚起峰之前和电流峰刚落下这一段外延的峰高进行峰电流的定量。方法的检出限为0.05毫克/升,为直流极谱^[4]灵敏度的20倍。

八次重复实验来确定精密度和准确度。新配制的标准液含有0.10和0.30毫克/升的丙烯醛,用一个系列的标准丙烯醛溶液的谱图制成的标准曲线来查对,从而测出上述丙烯醛的浓度,得出标准偏差各为0.008毫克/升和0.013毫克/升,相对标准偏差为7.6%和4.3%,百分准确度是-2.9和-3.3^[12]。

对于3%乙二胺四乙酸(EDTA)消除锌的干扰以及浓度0.09%的EDTA加入溶液

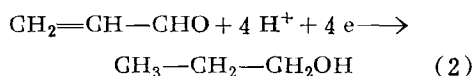
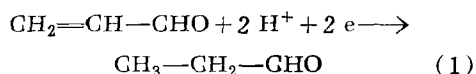
中的目的是清楚的。在0.09 M磷酸盐缓冲液中(pH 7.4),对2.0毫克/升锌的干扰可以用加入0.09%的EDTA完全消除。许多天然水含有锌,但是大部份锌的浓度小于2.0毫克/升。

试验溶液pH值对于峰高和峰电位之间的影响。最佳的pH值是7.2。试验控制在22°C左右,使用0.50毫克/升丙烯醛,在一个加有0.09%EDTA的0.09 M磷酸盐缓冲溶液中,pH分别选择4.3, 6.8, 7.2, 7.6和8.3。丙烯醛还原峰的峰高和峰电位在pH 6.8, 7.2和7.6是相同的。大多数水样可以调节并维持在pH 6.8~7.2之间,这就是在10.0毫升样品中加入1.00毫升1.0 M磷酸盐缓冲液(pH 7.4)和100微升10%EDTA溶液。对于强酸性样品,如露天采矿污水,需要调节pH值。

在pH 4.3时,对于0.50毫克/升丙烯醛的峰高仅为pH 7.2的峰高的45%,而电位与其说是-1.10伏(相对于SCE.NaCl)不如说是-1.22伏。这些在微分脉冲极谱上峰电位和峰高的改变和Moshier用直流极谱所观察的^[3]是一致的。在pH 8.3时峰高几乎没有改变,但峰电位改变到-1.25伏。

亚硫酸氢盐加入到丙烯醛的羰基中造成峰高消失,但即使是那样的双键加氢反应:丙醛在电位小于-1.4伏也没有极谱反应,丙醛在0.1 M氢氧化锂溶液中直流极谱还原波一直到-1.9伏也没有出现⁽⁹⁾。在缺少微分脉冲极谱时,观察试验溶液中丙烯醛~亚硫酸氢盐络合物在-0.5伏和-1.4伏之间的活性,先把试验液除氧10分钟,试验液的组成是10毫升0.05毫克/升丙烯醛,22.5毫克/升亚硫酸钠(和10毫克/升丙烯醛充分混合,如“实验”部份所讨论的),1.0 M磷酸盐缓冲液(pH 7.4)1.00毫升和10%EDTA溶液100微升。因为既不是丙烯醛~亚硫酸氢盐络合物的双键,也不是丙醛中的羰基在-0.5到-1.4伏范围内的极谱活性,那么包括上述两个 π 电子系统应该被卷入

到丙烯醛的反应中,但这些观察和下述反应式中的反应并不矛盾:



反应式(1)描述了图1上所画的第一个峰,反应式(2)描述第二个峰。

对于 Tennessee Valley的水样,用本文的极谱法和比色法做了丙烯醛的回收率比较。比色法是 Betz 实验室的试验方法^[2],它是在 600 毫微米吸收光谱测定^[24,15],对于加入 0.30 毫克/升丙烯醛的地面水样品,1 小时后丙烯醛回收的分析结果,以及用极谱法和比色法分析回收对比结果列在表1。

表 1

加入 0.30 毫克/升丙烯醛的地面水样 1 小时
后丙烯醛回收的对比试验结果

采 样 点	丙烯醛回收 毫克/升	
	极谱法	比色法
Duck 河 133.92 英里	0.21	0.19
Duck 河 156.51 英里	0.17	0.27
Duck 河 64.0 英里	0.19	0.29
Duck 河 47.9 英里	0.22	0.23
Holston 河 131.5 英里	0.22	0.19
Holston 河 118.4 英里	0.22	0.16
*Paradise Tower 海湾	0.15	0.20
Paradise Tower 出水口	0.21	0.14
Holston 河 118.4 英里	0.17	0.15
Holston 河 131.5 英里	0.17	0.21
French Broad 河 54.5 英里	0.14	0.18
French Broad 河 77.5 英里	0.20	0.24
French Broad 河 71.4 英里	0.18	0.16
Nolichucky 河 5.3 英里	0.23	0.21
Cumberland 河 285 英里	0.23	0.29
Tennessee 河 391.2 海里	0.19	0.27

* *Paradise Tower 位于 Green 河边,此河流入 Ohio 河。

用 0.10, 0.30, 0.50 毫克/升丙烯醛的分析溶液配制的标准曲线,从每个方法的标准曲线测出丙烯醛浓度。根据平行样品 t 试

验^[16],在这些平行试验所观察到的差异平均值为 ± 0.0175 ,对于 0.05 作为显著水准来说,这个值和零没有显著的差别。用以计算 t 值的标准差曾用 $n-1$ 作为权数进行计算,其中 n 是观测数。计算的 t 值为 1.30,它小于在 t 表中^[16]自由度 15 这个 $t_{0.05}$ 的 t 值 1.75,但是,0.05 这个水准在 10 次不正确结论中仅仅出现一次,并不是方法的差异。0.10 毫克/升和 0.50 毫克/升浓度的丙烯醛回收也可以用比色法和极谱法测出。在 0.30 毫克/升这个范围测定结果相同地统计比较发现结果几乎是一样的。

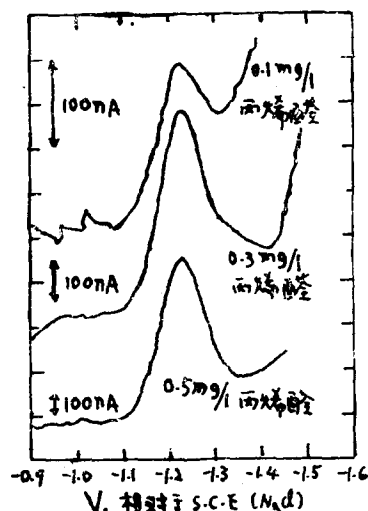


图 1 丙烯醛微分脉冲极谱图

参 考 文 献

- [1] J. F. Walko, J. M. Donohue, and B. F. Shema, Special Report 506, Betz Laboratories, Inc., Trevoze, Pa., November 1971.
- [2] Betz Laboratories, Inc., Trevoze, Pa., Publication Ins 104, June 1967.
- [3] R. W. Moshier, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 107 (1943).
- [4] W. A. Van Sandt, R. J. Graul, and W. J. Roberts, Am. Ind. Hyg. Assoc. Q., 16, 221 (1955).
- [5] Jud B. Flato, Anal. Chem., 44(11), 75A—87A (1972).
- [6] A. M. Bond and D. R. Cantford, Anal.

- Chem., 44, 721 (1972).
- [7] E. P. Parry and R. A. Osteryoung, Anal. Chem., 37, 1634 (1965).
- [8] J. H. Christie, J. Osteryoung, and R. A. Osteryoung, Anal. Chem., 45, 210 (1973).
- [9] L. Meites, "Polarographic Techniques", 2nd ed., Interscience Publishers, New York, N. Y., 1967, pp 87—90, 705.
- [10] S. Siggia, "Quantitative Organic Analysis Via Functional Groups", 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, N. Y., 1963, pp 79~85.
- [11] Beilstein, "Handbook of Organic Chemistry(in German)", Vol. 1, 2nd supplement, Julius Springer, Berlin, 1941, pp 782~786.
- [12] Editors, Anal. Chem., 47, 2527 (1975).
- [13] American Public Health Assoc., "Standard Methods for the Examination of water and Waste Water", 13th ed., New York, N. Y., 1971, pp 448~451.
- [14] I. R. Cohen and A. P. Altshuller, Anal. Chem., 33, 726 (1961).
- [15] R. G. Smith, R. J. Bryan, M. Feldstein, B. Levadie, F. A. Miller, E. R. Stephens, and N. G. White, Health Lab. Sci., 7, 179 (1970).
- [16] I. Miller and J. E. Freund, "Probability and Statistics for Engineers", Prentice—Hall Publishers, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1965, pp 169~170, 399.
- (林汉中 译自 "Analytical Chemistry", 1976, Vol. 48, No. 14, p. 2167~2169.王伯英 校)

3. 单扫描极谱技术在地下水和地面水的微量污染研究中的运用*

G. C. Whitnads

单扫描极谱为现代致力于水质控制和分析的化学工作者提供许多方便。其中一些被讨论到了,例如可作为鉴定溶解物的技术;适合于野外操作、自动和连续控制的高灵敏方法(十亿分之一);无需化许多时间从水样中预浓缩或分离微量污染物就可以直接测定,基体干扰降到最小。在实验室里发展了单扫描极谱方法,对河水、井水、泉水、开发水、海水及来自许多水源的流水中若干微量污染物的鉴定和分析证明有用。讨论了可溶于铬(Cr^{3+} 及 Cr^{6+})、砷(As^{3+} 及 As^{5+})和碘(I^- 及 IO_3^-)的可能分析方法,并研究了铀、硒、铅、镉、碲、铈、锰、铜、镍及锌离子的分析技术。还介绍了水中痕量炸药及增塑剂如硝化甘油、1,2-丙烯硝化乙二醇、2,4,6-三硝基甲苯(TNT)、1,3,5-三硝基-1,3,5-六氢化三氮杂苯(RDX)、二甲基邻苯二酸酯及二丁-基癸二酸酯的单扫描极谱分析技术。

单扫描极谱^[1]是一种简单、快速、廉价的痕量元素分析手段。在对可能进入地下、

地面供水中的微量污染物的监视和控制呈现许多优点。

本研究的目的是用单扫描技术于天然水中十分低含量的阳阴离子和某些有机微量污染物的直接鉴别和测定。污染物很少需要或者不用预浓缩,分析所需的样品仅几毫升。

仪 器

单扫描极谱仪: A-1660 型戴维 斯示差阴极射线极谱仪(英格兰南方分析仪器公司制造)。Moseleys 2 DX-Y 记录器记录极谱值。

* 实验部分有删节

步 骤

1) 2 ml 水样置于 5 ml 体 积 石 英 电 解 池, 加入少量 GP 汞作阳极, 滴汞电极浸入溶液, 通纯氮 3-5 分钟除去水中溶解氧。检定阳阴离子的方法是: 首先将起始电位置于 -0.05 伏, 记录电流电位曲线, 然后将起始电位置 -0.5 伏, 再次记录电流电位图。用这种办法依次增加 -0.45 伏, 从 -0.05 伏过渡到 -1.90 伏, 同一份原始水样可以同时鉴定和测定许多元素。例如 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 IO_3^- 及 Mn^{2+} 可以用改变起始电位法全部测定之。记录每一元素的极谱图, 再用加入标准法确定含量。在一份典型井水样品中, Cu 的波约在 -0.25 伏, $\text{Cd}^{2+} \sim -0.70$ 伏, $\text{Zn} \sim -1.18$ 伏, $\text{IO}_3^- \sim -1.23$ 伏, $\text{Mn}^{2+} \sim -1.60$ 伏。假如 Zn^{2+} 、 IO_3^- 共存时极谱波可能重迭。在此电位范围如果见到双波, 样品 配成 0.1 M EDTA 以络合掉 Zn^{2+} , 单独测定 IO_3^- 。然后用中强还原剂将 IO_3^- 还原为 I^- 单独测定 Zn^{2+} , 因为在 Zn^{2+} 的还原电位 I^- 不会有极谱波。

微量污染物可以加入少量怀疑离子到极谱池中鉴别之, 假如污染物是这种加入离子的话, 在原来样品里所见到的那个峰电位的波高有明显增加。水样中所产生的可以被测量的各种离子的极谱波, 其浓度可以用加入少量有关离子到 2 ml 水样, 再记录一个单扫描极谱图, 从两次波高比计算出该种离子的浓度。加入已知离子的量正好使原来的波高增加一倍时结果最佳。

2) 某些痕量元素的浓度, 用上述操作法对已接受的未经处理的天然水样进行测定后, 加入少量极谱的试剂(直接加到水样)如 HCl 、 H_2SO_4 、 NaOH 、氯水、 KCNS —醋酸、 HClO_4 —苯三酚、 HCl —酒石酸及 NH_4OH — NH_4Cl 可以帮助确定这些有关介质中的基线(base-line)浓度, 作为快速鉴定进入所供水样的这类和那类微量污染物的参考。加入的

试剂浓度可以从浓的 HCl 及 H_2SO_4 到 0.2 M 的其它溶液间变化。图 1、2 和 3 分别表示海水、井水里碘、铀、硒的例子。天然水样中 IO_3^- 在 -1.2 伏(对 Hg 池)产生明确的极谱波, I^- 不干扰。用氯水将 I^- 转变为 IO_3^- , 再次测定 IO_3^- 波的波高来确定 I^- 浓度。可能干扰的离子如 Zn^{2+} 它常常跟 IO_3^- 波重迭, 可以在介质中加入 EDTA 或其它合适的螯合剂络合 Zn^{2+} 后记录 IO_3^- 波。图 1 表示用此法测定海水中的 IO_3^- 。底线表示原始海水样品中见到的 IO_3^- , 实线(曲线 C)表示 2 ml 水样中加入氯水(2 滴 5% 溶液)将样品中的 I^- 氧化为 IO_3^- 后波的增高。顶上曲线表示已知浓度的 IO_3^- 的标准溶液加到原水样(底曲线)后的波。在 0.05 M 酒石酸— 0.05 M 三乙醇胺底液中, 铀分别在 -0.58 伏及 -0.72 伏产生两个明确的峰(图 2), 而硒在 HCl —酒石酸中分别在 -0.71 伏及 1.18 伏给出明确的峰(图 3 上部的两条曲线)。因此用不同的支持电介质可以立刻看出样品中污染物的存在, 并鉴定其种类, 用标准加入法直接测定它的浓度。在单扫描极谱中使用改变起始电位的方法也有助于物质的鉴别, 如看到双波证明 $\text{Se}(\text{IV})$ 存在(图 3 底线)。离子型 Cu^{++} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 As^{3+} 、 Sb^{3+} 、 In^{3+} 及 Bi^{3+} 可以在 HCl 或 H_2SO_4 ($0.1-1 \text{ N}$)

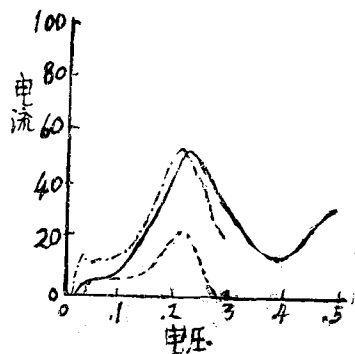


图 1. 海水中 I^- 及 IO_3^-
起始电位:
--- -0.95 伏, 单海水
..... -0.95 伏电解池加入 4.37×10^{-8} 克/毫升 IO_3^-
— -0.95 伏, 加入 2 滴氯水