

可用于 NO_x 还原、硝化反应等混合气体中 N_2O 的测定。如果对检测器实行改进, 将有望用于大气中 N_2O 的监测。

参 考 文 献

[1] Thijsse, Th. R., *Atmos. Envir.*, **12**, 2001 (1978).

- [2] Briced, K. A. *et al.*, **AERE-R 8569**(1977).
[3] Million, J. G., **ERDA-K-1885** (1978).
[4] Bethea, R. M. *et al.*, *J. Chromatog. Sci.*, **7**, 655(1969).
[5] 藤井敏昭, *分析化学(日)*, **28**(6), 388(1979).
[6] 严致英等, *化学通报*, No. 1, 24(1977).
[7] Wentworth, W. E. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **55**, 2075(1971).

环境样品中四烷基铅的测定

曾 北 危*

(株 州 冶 炼 厂)

烷基铅的毒性大大超过了无机铅离子。环境中的无机铅的有机化问题虽尚未完全证实^[1-3], 但是, 根据化学反应热力学的推导和电位—pH 图的演示, 在某些特定的强还原性条件的环境中, 无机铅转化为有机铅, 形成四烷基铅(主要是四甲基铅和四乙基铅)。现代环境中铅的污染是引人注目的问题之一, 而铅污染的严重性又与四乙基铅直接相关。由于四乙基铅加入汽油中作为防爆剂, 现在全世界每年铅消耗量(约 200 多万吨)的四分之一是用以制造四乙基铅加入汽油中被燃烧(或部分挥发扩散)掉了。因此, 在环境中四乙基铅的污染必然受关注, 对环境样品中烷基铅的测定已成为环境分析中的一项重大课题。

环境中烷基铅的含量甚微, 分析较为困难, 资料报导不多^[4,5]。近年来, 作者对天然水(包括渔业用水)、底泥、鱼类等水生生物一类环境样品中烷基铅的测定作过一些实验研究^[5]。方法是基于先将样品同 EDTA 液混合均化, 用己烷、辛醇、苯等有机溶剂萃取富集四烷基铅, 有机提取液在硝酸存在下挥发除去, 转入水相的烷基铅用硝酸和高氯酸矿化处理, 最后用阳极溶出伏安法或无焰原子吸收法测定。

一、实验部分

(一) 试剂与仪器

1. 0.1 M EDTA 液: 37.2 克乙二胺四乙酸二钠盐溶于水中, 控制 pH6—7。

2. 四乙基铅(99%)和四甲基铅(在甲苯中浓度 68%)的标准工作液: 分别配成甲醇溶液, 浓度为 $R_4\text{Pb}$ 10 微克/毫升。

3. 铅标准液: 0.1000 克金属铅(99.99%)用 4 毫升 1:4 硝酸加热溶解, 蒸发至干。用 0.1 N 硝酸溶解, 移入 1 升容量瓶中, 用 0.1 N 硝酸稀至刻度, 此液浓度为 100 微克/毫升。使用时, 再分取此液稀释 50 倍, 配成浓度为 2 微克/毫升的铅标准工作液。

4. 示波极谱仪(JP-1 型, 成都分析仪器厂)。三电极电池, 旋转玻碳或渗蜡石墨电极为工作电极, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极。

5. 原子吸收光谱仪(P. E. 403 或 603)。

(二) 分析方法

1. 四烷基铅的提取分离

水样: 取 200—500 毫升水样于分液漏斗中, 加 5 毫升 0.1 M EDTA 液, 用 10 毫升己烷萃取, 振荡 20 分钟。静置 20—30 分钟,

* 现已调湖南环境保护科学研究所工作。

分离弃去绝大部分的水相，余下的水液同有机相作离心分离，仔细分离两相，弃去水相。有机相富集有烷基铅，保留供分析用。

底泥、土壤：5克底泥或土壤样品同5毫升0.1 M EDTA混匀均化成糊浆状，加5毫升己烷萃取，振荡1—2小时。离心分离10分钟，吸取3或4毫升己烷供分析用。

生物样品：2或5克鱼、家禽或家畜的肌肉、内脏等组织，同5毫升水混匀，在均化器内均化。若无均化器，可将生物样品剁成浆泥，再用水均匀。加5毫升0.1 M EDTA和5毫升己烷，萃取振摇15—30分钟。然后离心分离10—20分钟，使两相完全分离。用注射器准确吸取4（或3）毫升己烷液供下述分析用。

烷基铅的转化：将萃取富集分离的己烷液，用注射器准确吸取一部分置于50毫升烧杯中，加3毫升硝酸，在室温下通入高纯氮气促使己烷挥发。然后把残渣消化，在80—90℃加热消化。必要时加入2毫升高氯酸-硝酸(1:1)混合液，加热使有机物完全消化至无色，然后蒸发至冒白烟近尽，冷却。用水溶解，并稀至5或10毫升。供以下分析测定。

2. 阳极溶出伏安法测定：经硝酸高氯酸矿化处理后的试液(10毫升)，加2毫升2 M 醋酸钠液，调节pH 4—5，加0.1毫升 10^{-3} M 硝酸汞液稀至15毫升。通入氮气5分钟除去氧。在继续通氮下，于-0.95伏电位下预电解5或10分钟。预电解时使电极旋转或用L型搅拌器将溶液搅拌。然后停止旋转或搅拌，使溶液宁静30秒，作反向电位扫描至0.3伏，观察和记录反向溶出的伏安曲线，铅的阳极溶出峰出现在-0.46伏。同时作空白与标准。峰高与铅的浓度成线性关系。

3. 原子吸收测定：己烷萃取液可直接吸入火焰中燃烧作原子吸收测定。但是生物样品分析时，可能有大量的脂肪也萃入己烷中，不便于直接作原子吸收，最好是消化处理之后在水液中作原子吸收测定。

火焰原子吸收测定条件为：

铅共振吸收线(埃)	2833
空心阴极灯电流(毫安)	6—8
狭缝(毫米)	0.18
空气	压力1.8公斤/厘米 ² ；流速3升/分
乙炔	压力0.5公斤/厘米 ² ；流速1.5升/分

无焰原子吸收分析条件：

铅共振吸收线(埃)	2833
空心阴极灯电流(毫安)	6—8
狭缝(毫米)	0.18
试液(微升)	50或100
升温程序	干燥100℃/40秒，灰化500℃/60秒，原子化2000℃/5秒

原子吸收测定时可用标准加入法或标准系列法进行定量。考虑到背景吸收，在无焰原子吸收中要校正背景。

二、结果与讨论

(一) 四烷基铅萃取分离富集

1. 萃取溶剂：四甲基铅、四乙基铅是四烷基铅的代表，在环境中其量极微，并与无机铅共存于环境中。分析四烷基铅，必先分离富集。最有效的分离富集手段是溶剂萃取。四烷基铅是极性很弱的化合物，不溶于水，而溶于有机溶剂。从中性水溶液中四烷基铅为各种有机溶剂萃取的萃取率见表1。

萃取四烷基铅的最好溶剂是正辛醇和己烷。因此，选用己烷或正辛醇作为萃取的溶剂。

2. 萃取pH：用己烷萃取四烷基铅的合适pH值为1—7。pH值太高，四烷基铅的萃取率降低。酸度太高，也不利于萃取。

(二) 四烷基铅与无机铅的分离

在各种环境样品中无机铅与四烷基铅总是共同存在，前者往往高于后者1—3个数量

表 1 从含有 EDTA 的中性水溶液中各种有机溶剂对四烷基铅的萃取率

溶 剂	四甲基铅萃取率 (%)	四乙基铅萃取率 (%)
己 烷	82	89
环 己 烷	54	58
正 辛 醇	89	91
异 辛 醇	79	87
正 戊 醇	73	78
异 戊 醇	68	72
乙 酸 丁 酯	52	56
甲基异丁基酮	30	42
氯 仿	55	58
苯	76	80
甲 苯	74	83
煤 油	72	81

级以上。环境中的无机铅主要以硫化铅、氧化铅、硫酸铅、磷酸铅、硅酸铅等状态存在于岩石、矿床、土壤、底泥之中，水环境中的铅主要以氯络合物、碳酸络合物、硫酸盐、氢氧络合物以及各种有机络合物（如柠檬酸、氨基酸、腐植酸等络合物）存在。在四烷基铅的萃取过程中向水溶液中加入 EDTA，促使各种无机铅（除硫化铅外）完全或部分地转化为 Pb—EDTA 的螯合阴离子，它具有良好的亲水性，不为有机溶剂所萃取，因而能与四烷基铅分离。实验表明，在上述萃取体系中，加入 0.5 克铅离子（以醋酸盐、氯化物、硝酸盐、硫酸盐形式），使四烷基铅（1—5 微克）被己烷萃取分离。

（三）四烷基铅的稳定性

在水溶液中，四烷基铅很不稳定，会迅速地逐步分解转化为二烷基铅和无机铅。温度越高，分解越快。如水溶液中含有 ppb 级的四烷基铅时，在 4°、15°、25°、35℃ 放置 24 小时后分解率分别为 10%、25%、35%、60% 左右。环境样品采集之后，应尽快分析，不要储存和加热处理。如水样采集之后，不要过滤，加入 0.1 M EDTA 络合无机铅之后，立即用己烷萃取分离四烷基铅。

萃入有机相的四烷基铅比较稳定，在室

温下经过 24 小时之后，ppb 级浓度的分解率在 10% 以下。

（四）铅的最终测定方法的选择

由于环境中四烷基铅的含量极微，大多在 ppb 级或更低。测定时应该选用灵敏度高的分析方法。火焰原子吸收测定铅的灵敏度不高，不宜采用。无焰原子吸收（多采用石墨炉作原子化器）灵敏度高，适于测定 ppb 级铅，但其设备昂贵，分析条件要求严格，较难普及。阳极溶出伏安法具有与无焰原子吸收差不多的灵敏度，可测定 ppb 级铅，适于普及推广。因此建议采用己烷萃取—阳极溶出伏安法测定。

（五）环境样品中的四烷基铅

环境中无机铅可能在生物作用下发生有机化。现已证实环境中可以被有机化的元素有汞、砷、硒、锑、碲等，关于铅在环境中的有机化问题正在研究中。经分析，大多数未受污染的环境水中四烷基铅的浓度远低于 ppb 级，个别污染地区，特别是汽油储存和使用地区，污染水含四烷基铅可能达 ppb 级。污染地区的鱼类等水生生物体中四烷基铅可达 0.0x—0.xppm，肝等内脏中含量可达 1ppm 以上。非污染区的生物体中一般检不出四烷基铅。

主要参考文献

- [1] Wong, P. T. S. *et al.*, *Nature*, **253**, 263 (1975).
- [2] Jarvis, A. W. P. *et al.*, *Nature*, **255**, 217 (1975).
- [3] Schmidt, U. *et al.*, *Nature*, **259**, 159 (1976).
- [4] Sirota, G. R. *et al.*, *Anal. Chem.*, **49**, 823 (1977).
- [5] 曾北危,《环境分析化学》,(修订再版),1979年.



《林业科学》增刊征订启事

《林业科学》编辑部 1980 年 8—9 月份出版增刊一期共 152 页，主要内容包括林业、森林工业各学科的论文 24 篇，收成本费 0.70 元。需购买者，请直接汇款到《林业科学》编辑部（北京，邮政编码 100091）办理购买手续。