

而鲤鱼中只鉴定出 9 种。在同样的生活环境中, 鳊鱼受污染的程度要比其它鱼严重。这与 DDT 和 666 在鳊鱼中残留量高的结果相似。除烃类系列外, 还分析出苯并^[2,3]吡喃, 二甲基苯并吡喃等来自燃油和燃煤污染, 其它有机物来自化工污染, 说明工业“三废”排放对闽江鱼类已经造成不同程度的污染。从表 1 可见, 尽管闽江中 DDT 未检出, 666 含量也很低; 但是在竹岐, 罗星塔, 琯头三断面所采水样中, 石油超标率分别达 30.43, 41.67 和 38.59, 而且随着马尾特区开发, 码头扩建, 航运猛增, 油的污染还会严重, 这对水生生态系统的影响不容忽视。

三、结 论

1. 闽江福州段至入海口石油污染较重, 三个采样点超标率都在 30 以上。DDT 未检出, 666 含量很低, 0.2 $\mu\text{g/L}$ 左右, 说明

有机氯农药停用后, 它在水体中的残留已不构成威胁。

2. 研究表明, 闽江鱼及闽江口附近滩涂贝类受 DDT, 666 的轻度污染, 但与国家颁布的卫生标准 (Σ 666 和 Σ DDT 允许含量分别为 2000 $\mu\text{g/kg}$ 和 1000 $\mu\text{g/kg}$) 相比较, 则均未超过食用标准。

3. 鳊鱼受污染比其它种鱼严重, 由于它们的生活习性和体内较高脂肪含量。

4. 贝类中污染物残留量很低, 说明闽江目前水质状况不会对闽江口外的滩涂养殖业带来严重危害。

参 考 文 献

- [1] 丘昌强等, 环境生物学, 文集第二集, 12(1980).
- [2] NAZIR AHMAD, et. al., J. AOAC, 69(4), 581 (1986)

(收稿日期: 1990 年 11 月 12 日)

流动注射化学发光法测定土壤中的微量铬*

高 向 阳 潘 清 梅** 何 方** 呼 世 斌

(河南农业大学)

(西北农业大学)

摘要 在聚四氟乙烯压力釜中用混酸恒温溶样, 防止了样品的污染和挥发损失。用 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN) 有效地消除了 Co^{2+} 的干扰, 提高了分析的选择性。该法数秒钟即可测定一次试液, 适用于批量样品的测定。检出限为 $6.2 \times 10^{-13} \text{g/ml}$, 多次加标回收率在 94.3~105.7% 之间, $\text{RSD} < 3\%$, 分析结果令人满意。

关键词 压力溶样; 微量铬; 流动注射化学发光分析。

土壤中的微量铬可提高植物体内过氧化酶和多酚氧化酶活性, 增加叶绿素和葡萄糖含量, 使产量较大幅度地提高。但含量大于 $\mu\text{g/g}$ 时会毒害某些植物的根, 阻碍其对钙、镁、磷、铁等元素的吸收, 造成减产甚至死亡^[1]。近年来, 随着化肥施用量和工业排放“三废”量的增加, 土壤受铬污染的可能性增大。所以, 用灵敏准确、经济实用的分析方法监测土壤含铬量及其变化具有重要意义。

化学发光法测铬具有灵敏度高、选择性好、线性范围宽、成本低廉等特点, 已用来测定水体^[2]、生物样品^[3]、钢铁和矿石^[4]中的微量铬, 但用流动注射法快速测定土壤中的微量铬尚未见报道。本文将压力溶样技术和流动注射化学发光分析技术相结合, 研究了土

* 河南省教委资助项目。

** 河南农业大学环保专业一九九〇届毕业生。

壤中微量铬的测定方法。所依据的原理是：用亚硫酸将试液中的铬(VI)还原为 Cr^{3+} ，利用 Cr^{3+} 对碱性 Luminol- H_2O_2 发光体系的线性催化作用，借助于流动注射化学发光仪测量其发光强度来确定铬的含量。

一、实 验

(一) 仪器和主要试剂

1. 仪器

878 型流动注射化学发光仪(江苏泰县科技实验工厂)；U-135C 型记录仪(日本岛津公司)；pHS-29A 型酸度计；聚四氟乙烯压力溶样装置(自制，容积 25 ml，以下简称“压力釜”)

2. 仪器工作参数

(1) 化学发光仪：注射阀时间 1、2 各 5 Sec；光电倍增管负高压：—400 V；试液流速：3.0 ml/min；试剂流速：5.0 ml/min；泵恒定转速：60 r/min。

(2) 记录仪量程：200mV；纸速：5mm/min。

3. 鲁米诺贮备液 ($4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

称取 0.3542 g 鲁米诺(北京化工厂)，用 1 ml $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶解，定量移入 500 ml 棕色容量瓶，用水定容，混匀备用。

4. 鲁米诺分析液 ($4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

用移液管移 100 ml 鲁米诺贮备液于 1L 烧杯中，加 10 ml $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA，5.3 g Na_2CO_3 ，60 g KBr 和 650 ml 水，用 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液在酸度计上调节 $\text{pH} = 12.00$ ，移入 1 L 棕色容量瓶中并用 $\text{pH} = 12.00$ 的 KOH 溶液定容，摇匀，稳定 3 天后使用。

5. 铬(III)标准溶液 ($1.0 \times 10^{-4} \text{ g/ml}$)

称取 0.3185 g 干燥恒重的 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (优级纯，进口)，用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (H_2SO_4) 硫酸溶液定容为 1 L 作为贮备液，用时再逐级稀释。

6. $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液； $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KBr 溶液； $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 过氧化

氢溶液(内含 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA)； $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)溶液。

本文所用试剂均为优级纯或分析纯，所用水为去离子水并经 KMnO_4 处理重蒸两次。

(二) 分析步骤

1. 土壤样品的处理

取自然风干 1.00 mm 孔径的土样 1 kg 左右，于洁净玻板上混匀，用“四分法”缩至约 250 g，用玛瑙研钵研至全部过 100 目尼龙筛，混匀后装入棕色广口瓶中备用。

2. 试液的制备

取上述处理过并在 105°C 烘至恒重的土样约 0.2000 g 左右于压力釜底部，加入硝酸、高氯酸、氢氟酸各 0.50 ml，硫酸 5 滴，轻摇使样品浸润后合上内盖，旋紧钢外壳，置于烘箱中升温至 230°C 并恒温消解 3 h 后取出，当温度降至略高于室温后打开，置于垫有耐火砖片的电热板上蒸至近干，加入热水约 10 ml 溶解盐类并移至 100 ml 烧杯中，用约 30 ml 热水分四次洗涤压力釜内筒，洗涤液并入烧杯中，冷至室温后定量移入 50 ml 容量瓶中，用水定容，混匀备用。

3. 测定

移 5.00 ml 试液于 100 ml 烧杯中，加 30 ml 水，2.00 ml 6% 亚硫酸煮沸 10 min，冷却后加 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KBr 5.00 ml， $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 5.00 ml， $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PAN 0.10 ml，用水稀至约 40 ml 后用稀 KOH 溶液(或稀硫酸溶液)在酸度计上调 $\text{pH} = 4.00$ ，定量移入 50 ml 容量瓶用 $\text{pH} = 4.00$ 的稀硫酸溶液定容，混匀后插入试液流送管，同时将两个试剂流送管分别插入鲁米诺分析液和过氧化氢溶液中，打开蠕动泵开关，用已预热好且各旋钮已调至适当位置的化学发光仪测定，同时进行空白测定。由记录仪记录相对发光值，根据工作曲线查得试液中 Cr^{3+} 的浓度，进而换算土壤中铬的含量。

4. 工作曲线

Cr^{3+} 在较宽的浓度范围内与化学发光强度呈线性关系, 本文根据试液中 Cr^{3+} 的浓度和仪器性能参数, 在与试液完全相同的条件下测定并绘制 Cr^{3+} 浓度为 $5.0 \times 10^{-9} \sim 4.0 \times 10^{-8} \text{g/ml}$ 的工作曲线, 如图 1 所示。

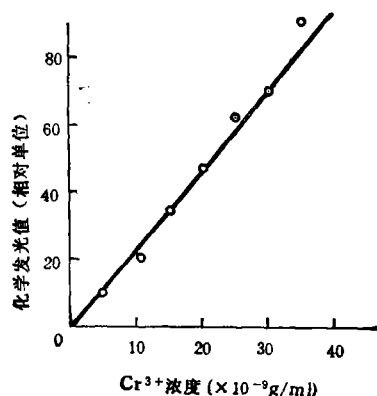


图 1 工作曲线

二、结果与讨论

(一) 试样的消解

1. 消解剂的选择

试验表明, 无论何种酸单独消解样品效果均较差。本文用硝酸-高氯酸-氢氟酸、硝酸-硫酸-氢氟酸、硝酸-高氯酸-氢氟酸-硫酸三组混酸溶样表明, 后一组混酸消解效果最好。而且, 在少量硫酸存在下其它三种酸很易蒸除, 消除了它们对试液后处理和测定的干扰。

2. 取样量、加酸量、恒温温度及时间

取样量太多加酸量增加, 使釜内空隙缩小影响溶样效果。而且, 该法测铬的灵敏度很高, 称样量太多给试样的处理和测定带来许多不便, 但太少不易操作且称量相对误差大。考虑上述因素和我国各类土壤含铬背景值, 本文取样为 0.2000 g 左右, 加入混酸 1.5 ml 于 230°C 消解 3 h 或在 210°C 消解 5 h 效果均十分理想。

3. 容器的密闭性及冷却方式

压力釜在恒温消解、自然冷却过程中没

有发现酸蒸气外逸, 说明密闭性能良好。为缩短冷却时间, 恒温消解后的压力釜在室温下冷却约 10 min, 可置于冰箱中加速降温。但不能在流水中冷却, 否则, 由压力釜外筒底孔或螺纹口浸入的流水所产生的蒸气会加速外筒内壁的锈蚀, 污染聚四氟乙烯内筒, 给样品的后处理带来不必要的麻烦。

4. 过量溶剂的蒸除

消解液中剩余的氢氟酸会腐蚀玻璃器皿, 硝酸和高氯酸将消耗亚硫酸还原剂并影响测定, 应在电热板上蒸至不冒高氯酸白烟为宜。此时釜内筒底部会轻微变形, 但冷却后能复原。

(二) 试液的酸度

试液的 pH 值影响化学发光强度, 当鲁米诺分析液的 $\text{pH} = 12.00$, 用浓度为 $1.5 \times 10^{-8} \text{g/ml}$ 的 Cr^{3+} 溶液试验, 结果如图 2 所示。由此可知, 试液 pH 为 4.00 时化学发光值最大, 本文即采用此酸度。

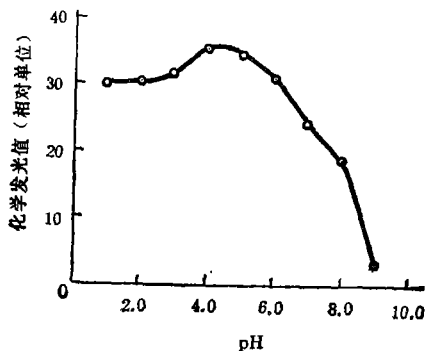


图 2 试液 pH 对化学发光的影响

(三) 过氧化氢和溴化钾浓度的影响

试验表明, 过氧化氢浓度为 $0.02 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时有最大发光值, 高于或低于此浓度发光值均降低。 Br^- 是化学发光增强剂, 其浓度在 $0.1 \sim 0.5 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 内有较大的基本恒定的发光值, 浓度增大发光强度下降。因测定时两试剂液是等体积混合, 故鲁米诺分析液中 Br^- 浓度控制为 $0.5 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 试液中 Br^- 的浓度为 $0.25 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表 1 邻菲啉掩蔽 Co(II) 的研究

编 号	Cr ³⁺ 标准溶液 浓度 (μg/ml)	Co ²⁺ 标准溶液 浓度 (μg/ml)	邻菲啉浓度 (mol · L ⁻¹)	扣除空白后发光 平均值(格)* n = 5	备 注
1	0.00	2.00 × 10 ⁻³	0.0	5.0	(1) 其它测定条 件同工作曲线。 (2) Co ²⁺ 的加 入形式: CoCl ₂ · 6H ₂ O(A · R) (3) 测定时温度: 18℃.
2	0.00	2.00 × 10 ⁻³	4.0 × 10 ⁻³	5.1	
3	1.00 × 10 ⁻³	0.00	0.0	17.5	
4	1.00 × 10 ⁻³	0.00	4.0 × 10 ⁻³	13.8	
5	1.00 × 10 ⁻³	2.00 × 10 ⁻³	0.0	21.6	
6	1.00 × 10 ⁻³	2.00 × 10 ⁻³	4.0 × 10 ⁻³	22.3	
7	1.00 × 10 ⁻³	2.00 × 10 ⁻³	1.0 × 10 ⁻³	17.2	

* 记录纸记录的相对格数

表 2 样品测定结果及回收率

样 品	鲁 山 黄 棕 壤					鲁 山 黄 褐 土				
编号	1	2	3	4		5	6	7		
样重(g)	0.2001	0.2010	0.2002	0.2008		0.2002	0.2003	0.2003		
试液测定 平均值*	40.3	40.9	42.9	42.0		25.2	25.6	26.0		
标准液测定 平均值*	21.2(10ng/ml); 35.3(15ng/ml)									
试液加标浓度 (ng/ml)	10	15	10	10	—	10	15	10	15	—
试液加标后 测定均值*	61.2	76.8	60.9	65.3	—	47.5	61.5	47.0	62.0	—
回收值*	20.9	36.5	20.0	22.4	—	22.3	36.3	21.4	36.4	—
回收率(%)	98.6	103.4	94.3	105.7	—	105.2	102.8	100.9	103.1	—
样品测定结果 (μg/g)	43.0	43.5	45.2	44.6		27.5	28.0	28.2		
平均值(μg/g)	44.1					27.9				
RSD(%)	2.3					1.3				

* 记录纸记录的相对格数,每个溶液注入 5 次的平均值

(四) 鲁米诺分析液的浓度及稳定性

鲁米诺分析液在 $6.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ mol · L⁻¹ 范围内有较大的发光值,但该溶液在配制后最初几天内不太稳定,此问题尚待进一步研究。本文同时测定试液和绘制工作曲线,所用鲁米诺分析液的浓度为 4.0×10^{-4} mol · L⁻¹。

(五) 亚硫酸和 EDTA 的用量

加入 0.5 ml 亚硫酸足以还原试液中微克量的铬(VI),本文加 2.00 ml,过量的亚硫酸煮沸即分解,对测定无影响。EDTA 用量按文献 [3] 加入。

(六) 干扰研究

文献 [4] 报道,化学发光测铬时除 Co(II)

外常见的离子无干扰。本文对 Co(II) 的干扰进行研究,试验了草酸盐、乙二胺、铜铁试剂、铵盐、邻菲罗啉和 PAN 对 Co(II) 的掩蔽作用,发现前四种络合剂的效果不理想。在 $\text{pH} = 4.0$ 的溶液中, $4.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的邻菲罗啉不能有效的络合 $2.00 \times 10^{-6} \text{g/ml}$ 的 Co(II) , 且对 Cr^{3+} 标准溶液的化学发光有抑制作用。因钴有增强此体系化学发光作用,所以,当 Cr(III) 和 Co(II) 标准混合液中邻菲罗啉的浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其发光值与同浓度 Cr(III) 相当,可能是由于 Co(II) 对体系发光的增强作用与邻菲罗啉的抑制作用相抵消的缘故,实验结果如表 1 所示。

用 Co(II) 标准溶液和土壤试液进行研究,得到了相同的结论。

在 $\text{pH} = 4.0$ 溶液中研究 PAN 与 EDTA 共存时对 Cr^{3+} 和 Co^{2+} 的作用发现: $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PAN 对 $1.00 \times 10^{-8} \sim 5.00 \times 10^{-8} \text{g/ml}$ 的 Cr^{3+} 在测定条件下没有影响,当 PAN 浓度大于 $1.2 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 Cr^{3+} 的发光值平均降低 9.6%。浓度大于 $2.0 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PAN 能迅速掩蔽 $2.00 \times 10^{-8} \text{g/ml}$ 的 Co^{2+} , PAN 小于此浓度时掩蔽不完全。根据我国土壤中钴的含量^[1]和本文测 Cr^{3+} 条件,试液中 PAN 的浓度控制为 $4.0 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,掩蔽钴干扰的效果令人满意。

(七) 试液的稳定性

在试验条件下 PAN 可以快速掩蔽钴且在 2 h 内不干扰 Cr^{3+} 的测定。但 EDTA 可缓慢络合 Cr^{3+} , 室温下加入 EDTA 2 h 后分析,发光值降低 4%, 本文在加入两种掩蔽剂 20~40 min 内测定。

(八) 测定结果及回收率

对土样进行多次消解和多次加标消解,按分析步骤测定和进行回收试验,结果如表 2。

(九) 检测限

由于受流动注射化学发光仪最低负高压档 (-400V) 和记录仪最大量程的限制,在本文操作条件下, Cr^{3+} 检测上限为 $4.22 \times 10^{-8} \text{g/ml}$, 大于此浓度时需将试液适当稀释后测定。用 $1.0 \times 10^{-10} \text{g/ml}$ 的 Cr^{3+} 标准溶液测定,按 3 倍于空白标准偏差 ($n = 11$) 计算出的检测下限为 $6.2 \times 10^{-13} \text{g/ml}$ 。

三、结 论

将聚四氟乙烯压力釜溶样技术和流动注射化学发光分析新技术结合,满意地测定了土壤样品中的微量铬。该法取样量少,样品不易污染和挥发损失,且酸的利用率高,可节约试剂,降低成本。利用国产流动注射化学发光仪进行工作,操作简便,价格便宜,利于普及推广,且分析速度快,适用于批量样品的测定。用 EDTA 和 PAN 作为联合掩蔽剂,消除了常见共存离子的干扰,大大提高了测定的选择性。对试样多次加标测得的回收率令人满意,线性范围达 5 个数量级, Cr(III) 的检出限为 $6.2 \times 10^{-13} \text{g/ml}$, 灵敏度远远高于其它测铬方法。因此,溶样后不必采取富集、浓缩处理即可快速测定,是分析土壤中微量铬的一种较理想的方法。

参 考 文 献

- [1] 中科院南京土壤研究所微量元素组, 土壤和植物中微量元素分析方法, 第 207 页, 科学出版社, 北京, 1979 年。
- [2] 章竹君、吕九如, 分析测试通报, 2(4), 16(1983)。
- [3] 赵士岑、高向阳, 痕量分析, 4(3), 40(1988)。
- [4] 吕九如、章竹君, 冶金分析, 3(3), 131(1983)。

(收稿日期 1990 年 7 月 17 日)

Retrieval of Plasticizer from Activated Carbon Mud by Solvent Extraction. Li Jian-xiu, Jiang Tai-xi, Jin Cheng-zhe (Chemical Engineering Department Jilin Institute of Chemical Technology, Changchun): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 46—49

A method of retrieving plasticizer from activated carbon mud by solvent extraction has been developed. The extracted rate of plasticizer exceeds 50% of the activated carbon mud, the solvent recovery reaches 90% and the quality of reclaimed plasticizer products is suitable to the standards concerned.

Key Words: retrieval, plasticizer, activated carbon mud.

Residue Levels of Organic Compounds in Fishes and Shellfishes in the Minjiang Estuary. Sun Si-en, Liu Xiu-fen, Zhu Xin-ru, Jiao Yu-ying (Research Center for Eco-Environmental Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 50—54

This paper presents the research results of a sub-project of "The environmental programming for Fuzhou-Mawei economic development zone". The residue analysis of DDT, BHC and petroleum in the fishes and shellfishes collected from the Minjiang estuary has been undertaken with GC and GC-MS. The higher levels of the residues of Σ DDT and Σ BHC were found to be 146.5 ppb and 39.8 ppb in *Anguilla Japonica* respectively. Moreover, a lot of other organic pollutants have also been identified. The pollutants in the Minjiang River has caused a light influence on the fishes and shellfishes cultured on the seabeach.

Key Words: residue, DDT, BHC, fish and shellfish, Minjiang River.

Determination of Trace Chromium in Soil with Flowing Injection Chemiluminescence Analysis. Gao Xiang-yang et al. (Henan Agricultural University, Zhengzhou); Hu Shi-bin (Northeast Agricultural University, Yangling Town, Shanxi Province): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 54—58

The paper presents flowing injection chemiluminescence analysis of trace chromium in soil. The method is rapid, sensitive and accurate after the samples are dissolved with mixed acid in a closed teflon vessel under pressure. Most of common ions do not interfere with the determination of chromium, and interference from cobalt may be eliminated by addition of PAN masking agent in solution of pH 4. The detection limit of trivalent chromium is 6.2×10^{-15} g/ml. The relative standard deviation is less than 3% ($n=3$ or 4). The recovery rate is 94.3—105.7%.

Key Words: trace chromium in soil, determination, flowing injection chemiluminescence analysis.

Transition Coefficients of Two Digital Dust-Indicators for Determining Mass-Concentration of Inhalable Dust. Ren Xiao-hua, Wu Chang-cun (Environmental Protection Division, General Research Institute of Non-Ferrous Metals, Beijing); Zhong Xing-ji (Yunnan Tin Corporation, Kunming): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 59—61.

The article introduces that two digital dust-indicators are used in the Labour Protection Institute of Yunnan Tin Corporation, one is Japan-made P-5L2 Typed dust-indicator, the other Germany-made TM- μ P Typed. How to use the instruments? According to China National Standard GB 5748, the relationship between the readings on the digital indicators and the mass concentrations of different inhalable dust should be interrelated. In this paper the transition coefficients are evaluated.

Key Words: optical dust indicator, inhalable dust, mass concentration, transition coefficient.

An Overview concerning Replacement and Treatment of Chlorofluorocarbons (CFCs). Hong Zi-ping (Hanzhou University, Zhejiang Province): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 62—66

The presence of a number of CFCs in the atmosphere has caused considerable concern in the recent years in view of their contribution to both the greenhouse effect and to ozone layer depletion. This article introduces the present situation of industrial application of CFCs. Some aspects of the problems, such as development of CFC alternatives, rational use and emission control, reclamation and recycle, decomposition and destruction are discussed for confronting the decrease of CFCs production and consumption. Finally the article reviews recent advances in scientific research concerned, and some proposals for solving the problems in China are offered.

Key Words: chlorofluorocarbons (CFCs), alternatives, treatment.

Anaerobic Biological Treatment of Organic Wastewater Containing Sulfate Zuo Jian-e, Hu Ji-cui (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 67—71

This article reviews the effects of high-concentrated sulfate in wastewater on the processes of anaerobic biological treatment, emphasizing the mechanism of competition between sulfate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in substrates and the inhibition of sulfides on containing wastewater and the removal of sulfides from containing wastewater and the removal of sulfides from anaerobic effluents are also discussed.