

山峰,其它污染物峰出现在这个山峰上,经质谱分析这个山峰是由烃类产生的,属于蜡状物质(Wax)。在峰的不同位置取 MS 图,得相似的谱图,基中一张 MS 图示于图 5。由于峰宽大,而且出峰时间又概括了绝大多数目标化合物出峰时间,给未知目标化合物的鉴定造成困难,而这系列不被 GC 分开的蜡状烃类,广泛存在于严重污染的各类环境样品中。本研究结果表明,凝胶 Bio-beads SX-3 对净化色素,生物大

分子,聚合物等是十分有效的,但不能完全净化掉石蜡类污染物。

参 考 文 献

- 1 French D M, Naufflett G W. *J. Liq Chromatogr.* 1981, 4: 197
- 2 Thurman E M, Malcoles R L. *Environ. Sci Technol.* 1981, 15: 463
- 3 Kato Y, Komiya K, Sasaki H, Haxhimetio T. *J. Chromatogr.* 1981, 211:383
- 4 Ishii Yasuo, Adachi, Noriyoshi. *Nippon Nayaku Gakkaishi.* 1990, 15 (2):225

大气环境中气相和颗粒相上酞酸酯的分析

仝 青 乌 兰 冯沈迎 高春梅 阮玉英

(内蒙古环境保护科学研究所,呼和浩特市 010010)

摘要 本文选用聚氨基甲酸酯泡沫塑料(PUFP)吸附块和玻璃纤维滤膜(GF)构成大气全态采样头,捕集大气中气相和颗粒相中酞酸酯化合物,样品经提取分离后用气相色谱(GC)进行测定。以呼和浩特市居民区和草原对照区为采样点,分析夏冬季大气中酞酸酯(DNBP 和 DEHP)。结果表明,冬季大气气相中, DNBP 和 DEHP 平均浓度为 0.46 和 1.89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 夏季为 2.19 和 1.82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 大气颗粒物相, 冬季平均为 1.34 和 1.66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 夏季为 0.51 和 0.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。夏季大气气相酞酸酯含量高, 冬季大气颗粒相酞酸酯含量高。草原对照区大气颗粒物上 DNBP 和 DEHP 的平均浓度为 0.17 和 0.14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 夏季为 0.23 和 0.10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。DNBP 和 DEHP 在大气全态中的总含量冬季和夏季较为接近。

关键词 酞酸酯,气相和颗粒相,GC。

酞酸酯类化合物普遍存在于环境大气的飘尘、河流和土壤中^[1],环境中多数酞酸酯是由人类活动的各种污染源所造成的,此外还有自然界产生的^[2]。据文献报道,酞酸酯自 1920 年合成以来,在环境中的污染逐年上升,现已成为全球性环境污染物。80 年代初,美国毒理实验报告证实了酞酸二异辛酯(DEHP)可引起肝癌^[3],从此以后,国外有关部门开始对酞酸酯的毒性和对生态环境的影响进行了更深入的研究。

目前,我国对酞酸酯污染环境的研究不多,只有少量资料专门探讨这方面研究^[4,5]。本文在前人研究基础上,对大气飘尘中气相酞酸酯进行分析测定,并探讨了季节变化中酞酸酯(DNBP 和 DEHP)在气相和颗粒相的分布规律。

一、实 验

1. 采样地点与方法

采样地点和时间 选呼和浩特市小召为居民点,内蒙达茂旗草原(海拔 1500m,极少有人烟)为清洁对照点。分别于 1990 年元月和 8 月进行大气全态采样。采样高度距地面约 5m 左右。每张 GF 滤膜和三块 PUFP 吸附块,在采样流量为 100L/min 条件下,采集 30—40 min。每天 24h 间歇式连续采样 12 个,然后将每天采集的 12 个样合为一个,代表一天的样品。1990 年 1 月 18、19、20 日,8 月 17、18、19 日在市区采样,3 月 4、5 日,9 月 15、16、17 日在草原达茂旗点采样。

2. 大气全态采样器

根据文献[6]提供的“大气全态采样器”采

集大气中气相和颗粒相酞酸酯样品。其结构由 KB-120 采样泵的采样头改进而成。即在原采样头后面附设一个收集气相部分的组件。这附属装置可内装三块聚氨基甲酸酯泡沫塑料 (PUF) 块, 每块长 5cm, 直径 3.6cm (图 1)。采样流量为 100L/min。玻璃纤维滤膜 (GF) 用于采集大气中粒径小于 100 μ m 的悬浮颗粒物。滤膜为上海红光造纸厂生产的超细纤维滤膜。使用前, 在马福炉中 500 $^{\circ}$ C 灼烧 2h, 置于干燥器中保存备用。采样前将滤膜放置在天平室内平衡 24h 后, 迅速称重, 然后贮于硫酸纸袋内备用。PUF 块用于富集大气环境中气相部分。采样前, 先用热水、冷水和去离子水漂洗干净, 挤出水分, 然后置 40 $^{\circ}$ C 烘箱烘干, 再放入索氏提取器中, 用重蒸石油醚 (每块 PUF 用 150ml) 提取 8h, 萃取毕, 凉干, 将其存放在干净的广口瓶中密封备用。

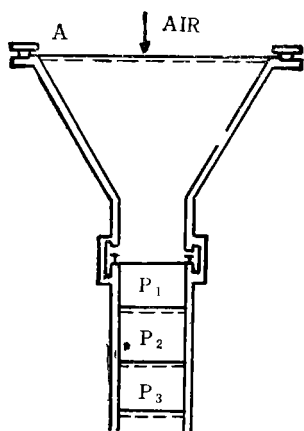


图 1 GP 采样头

A. GF P₁, P₂, P₃. 分别为第一、二、三块 PUF 块

3. 提取与预分离

将采样后的 PUF 块和 GF 滤膜分别进行预处理。把 3 块 PUF 块放在索氏提取器内, 用 200mL 重蒸石油醚 (30—60 $^{\circ}$ C 沸程) 提取 6h (60 $^{\circ}$)。提取液用 K-D 浓缩器浓缩到 0.5 mL, 然后经硅胶柱 (ϕ 2.5cm $\times$ 35cm) 预分离。依次用石油醚 (80mL) 洗脱烷烃类, 石油醚加苯 1:1 (80mL) 洗脱多环芳烃类, 再用苯加乙醚 1:1 (80mL) 淋洗, 收集其淋洗液, 并浓缩至 0.5—1mL, 用 GC 和标准样进行测定。GF 膜

在采样后, 置天平室 24h, 称重, 然后放入索氏提取器中用 75mL 环己烷提取 8h (90 $^{\circ}$ C), 其它步骤和处理 PUF 块相同。

4. 仪器分析

日本岛津 GC-9A 气相色谱仪, 配有 FID 检测器。OV-101 弹性石英毛细管柱 (25m $\times$ ϕ 0.20mm)。载气 N₂ 流量 20mL/min, 空气压力 0.6kg/cm², 氢气压力 0.5kg/cm², 进样口和检测器温度为 330 $^{\circ}$ C。样品进入时, 柱初温 170 $^{\circ}$ C, 保持 2min 后, 以 4 $^{\circ}$ C/min 速度升至 270 $^{\circ}$ C。

酞酸二正丁酯 (DNBP) 和酞酸二异辛酯 (DEHP) 标样为进口分装。样品通过外标法进行定量。计算公式:

$$c = \frac{c_i \times V_d}{V_s} \times 1000$$

式中, c 为大气中气相或颗粒相酞酸酯浓度 (μ g/m³), c_i 为样品中酞酸酯浓度 (ng/mL), V_d 为样品定容体积 (mL), V_s 为标准状态下采样体积 (m³)。

二、结果与讨论

用 GP-2 型采样头采集全量大气样品, 分别提取浓缩, 经硅胶柱色谱预分离, 收集各淋洗液浓缩定容, 用 GC 和标物进行定性定量。图 2 和图 3 是同一样品气相、颗粒相上酞酸酯 (DNBP 和 DEHP) 色谱图。证明了呼和浩特市大气中酞酸酯主要是 DNBP 和 DEHP。

1. 酞酸酯在颗粒相上的分布

呼和浩特市居民区大气总悬浮颗粒物浓度, 冬天平均为 1.647mg/m³, 夏天平均为 0.103 mg/m³。可见, 呼和浩特市居民区冬夏两季大气总悬浮颗粒物含量相差较大, 并且冬季的含量是夏季的约 15 倍。这说明冬季大气颗粒物污染相当严重。这是由于呼和浩特市冬季采暖期长, 大量民用小型锅炉燃煤取暖, 以及呼和浩特市特殊的地理位置和气候等条件所致。这样吸附在大气颗粒物上的酞酸酯多。从图 4 可以看出呼和浩特市居民区冬季吸附在大气颗粒物上含量远远大于夏季, 大气颗粒物上 DNBP

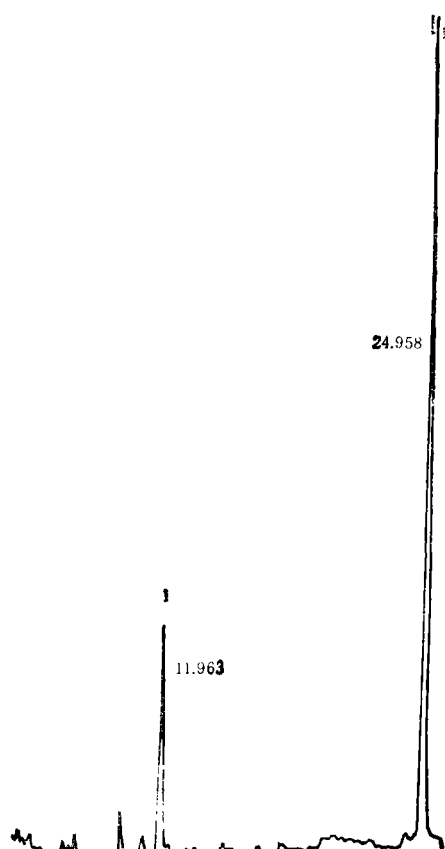


图2 气相酞酸酯 GC 图(一个样品)
DNBP 为 11.963 DEHP 为 24.958

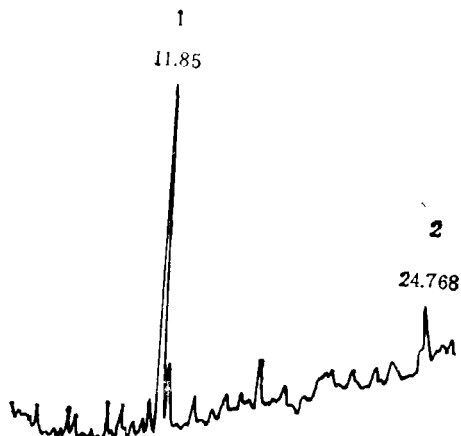


图3 颗粒相酞酸酯 GC 图(一个样品)
1. DNBP 2. DEHP

和 DEHP 的平均浓度 ($n=3$) 为 $1.34\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $1.66\mu\text{g}/\text{m}^3$, 夏季 ($n=3$) 则分别为 $0.51\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $0.36\mu\text{g}/\text{m}^3$; 草原对照区大气颗粒物上 DNBP 和 DEHP 的平均浓度 ($n=3$) 冬

季分别为 $0.17\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $0.14\mu\text{g}/\text{m}^3$, 夏季为 $0.23\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $0.10\mu\text{g}/\text{m}^3$. 可见呼和浩特市大气颗粒物中酞酸酯污染严重.

2. 酞酸酯在大气气相中分布状况

气相中酞酸酯含量是很高的. 呼和浩特市冬季大气气相中, DNBP 和 DEHP 平均浓度 ($n=3$) 为 $0.46\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $1.89\mu\text{g}/\text{m}^3$, 夏季为 $2.19\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $1.82\mu\text{g}/\text{m}^3$. 可以看出, DNBP 在夏季气相中浓度大于冬季, 这是由于夏季大气颗粒物含量相对减少, 气温高, 致使酞酸酯易挥发, 所以在大气气相中 DNBP 含量高, 但 DEHP 则冬夏两季在气相中变化不大, 目前还搞不清其机理, 有待进一步探讨.

3. 酞酸酯在大气中气相和颗粒相分布规律

大气中污染物在气相和颗粒相分布是由该污染物的物理和化学因素所决定, 它主要包括: ①污染物在特定环境气温下的气压; ②颗粒物表面积吸附量; ③大气扩散时污染物的状态; ④污染物的活性; ⑤样品富集方式及采样持续时间等. 以上因素^[7]都可影响其分布规律.

呼和浩特市冬季大气中 DNBP 和 DEHP 在颗粒物中所占百分比为 75% 和 47%, 在气相中所占百分比为 25% 和 53%; 夏季 DNBP 和 DEHP 在大气气相中所占百分比为 80% 和 86%, 在颗粒物上所占百分比为 20% 和 14%. 由此可见, 大气中基本分布规律是, 冬季颗粒物上酞酸酯含量高, 夏季气相上酞酸酯含量高 (只有 DEHP 在冬季大气中气相和颗粒相分布似乎不符合这个规律), 所以说, 酞酸酯在大气中气相和颗粒相上分布规律与季节变化有关系 (图 4).

比较呼和浩特市冬夏两季酞酸酯在大气中浓度, 发现大气全态酞酸酯总量 (DNBP 和 DEHP 之和) 在冬季为 $5.36\mu\text{g}/\text{m}^3$, 而在夏季全态量为 $4.88\mu\text{g}/\text{m}^3$, 二者较为接近, 冬季略高于夏季.

三、结 论

1. 大气中气相和颗粒相 DNBP 和 DEHP 的分布规律与季节变化有关, 冬季大气颗粒相

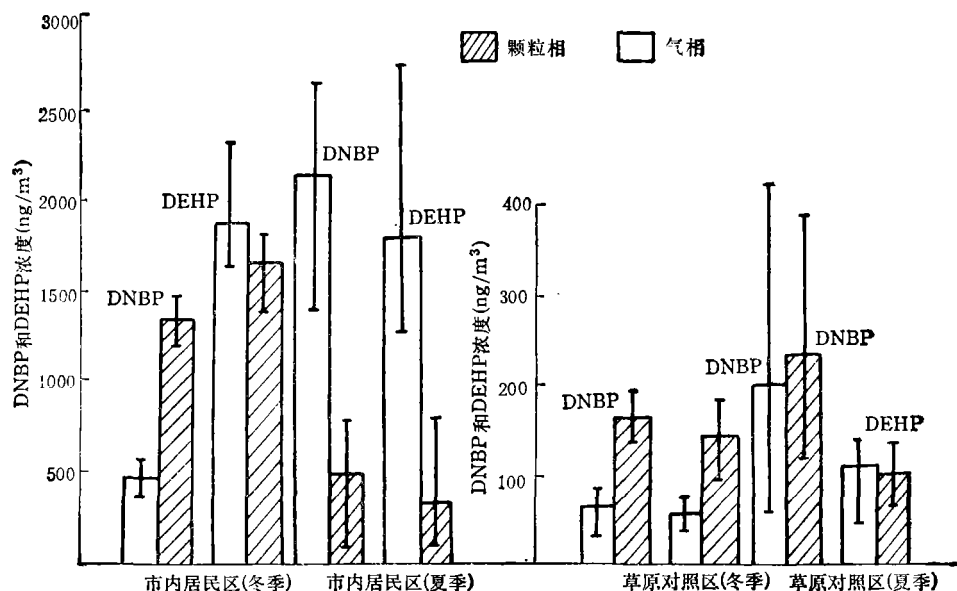


图 4 不同采样点不同季节酞酸酯浓度

酞酸酯含量高,夏季大气气相酞酸酯含量高。

2. 在大气全态中 DNBP 和 DEHP 总含量冬季和夏季较为接近,因此说大气中酞酸酯污染来源主要是工业污染源排放。

参 考 文 献

1 Atlas E. Giam. C S. Sci. 1981, 211:163

2 Jamesc Peterson and David H Freeman. Environ. Sci. Technol., 1982, 16: 464

3 赵振华,环境化学,1991,10(3):64

4 全文熠等. 分析测试通报. 1986,(6):41

5 赵振华等,环境化学,1987,6(1):29

6 张淑芳,环境科学丛刊. 1991,(4):11

7 Doskey P V and A W Andren, Atmos. Environ., 1986, 20(9): 1735

化学发光法测定废水中痕量苯酚

王 伦 樊佛庵* 袁红春*

(安徽师范大学化学系,芜湖 241000)

摘要 本文研究了鲁米诺- H_2O_2 (KOH, H_3BO_3) 发光体系和苯酚对该体系发光的淬灭作用。发现苯酚浓度处于 $2.0 \times 10^{-6} - 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,与淬灭后的相对发光强度有线性关系,本法最低检出限为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用于工业废水中苯酚的测定,测定结果满意。

关键词 苯酚,化学发光,废水。

挥发性酚类(主要指苯酚)对动植物均有毒害作用。目前,环境监测中对低浓度含酚废水测定,国际通用4-氨基安替比林光度法,高浓度测定用溴化滴定法^[1]。应用4-氨基安替比林光

度法时,干扰因素多,如溶液的色度、浊度、样品中的氧化还原性物质等。这就需要对样品进行

* 九一届毕业生。

收稿日期: 1991年11月5日。

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

This paper presents the results of the clean-up of environmental samples by using gel permeation chromatography (GPC). Bio-Bead SX-3 gel was selected as column packing. Two standard solutions: internal standard and surrogate standard solution, and a test standard solution of 71 target compounds were prepared based on the requirements for the analysis of environmental samples by GC-MS. The gel column was calibrated by using a purified maize oil, pentachlorophenol and Bis (2-ethylhexyl) phthalate. The recovery of six isotope-labeled standards reached 95%. The seriously polluted soil samples became clear and transparent after clean-up. Biological macromolecules, plant pigments and polymers were eliminated, but wax was not completely cleaned up.

Key words: GPC, soil sample, clean-up.

Analysis of Particulate and Vapor Phase Phthalate Esters in the Atmosphere. Tong Qing et al. (Inner Mongolia monitoring Center for Environmental Protection, Huhehot 010010): *Chin. J. Environ. Sci.*, 1992, 13(5), pp. 78—81

An air sampler composed of polyurethane foam and glass fibre filter was utilized to simultaneously collect phthalate esters both in the gas phase and on particulates in the atmosphere. The collected samples were then extracted, cleaned up and analysed with GC for phthalate esters. The levels of phthalate esters (DNBP and DEHP) in the residential areas of the city of Huhehot in winter and summer were thus determined and compared with those measured on the grasslands. Results show that the average concentrations of gas phase DNBP and DEHP in the city were determined to be $0.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $1.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in the winter and $2.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $1.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in the summer, respectively. While the levels of the two esters deposited on atmospheric particulates in the city were measured to be $1.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $1.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in the winter and $0.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $0.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in the summer compared with the low levels of $0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for winter time and $0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $0.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for summer time measured on the grassland.

Key words: air sampler, phthalate esters, air pollution.

Determination of Trace Phenol on Waste Water by Chemiluminescence. Wang Lun, Fan Foan, Yuan Hongchun (Department of Chemistry, Anhui Normal University, Wuhu 241000): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(5), 1992, pp. 81—84

Trace phenol was determined by measuring phenol-quenched light emission from luminol oxidation by hydrogen peroxide.

The detection limit was 200 ppb. A linear response was observed with the concentration of phenol ranging from $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ to $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. The method was successfully applied to the analysis of several wastewater samples.

Key words: chemiluminescence, phenol.

Determination of Sulfide in Industrial Waste Water by Oscilloscopic Polarography Titration. Sun Jianhui et al. (Laboratory of Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453002): *Chin. J. Environ. Sci.*, 1992, 13(5), pp. 84—89

Determination of sulfide in industrial waste water by oscilloscopic polarography titration was studied. In acetic acid-sodium acetate-potassium chloride base solution at pH 5.5, S^{2-} can be precipitated with standard solution of Cu^{2+} and the excess Cu^{2+} is back titrated with standard solution of oxine. Oxine gives sharp incision in the cell with one Pt-micro electrode, which can be used to indicate the end point. The colour and turbidity of the sample do not influence the determination and hence the sample needs no predistillation. The process is very simple and rapid. The relative deviation and variation coefficient are below 1.0% and 0.6%, respectively. The recovery was determined to be 97.0—103%.

Key words: oscillographic titration, industrial wastewater, sulfide, oxine.

Levels of Radioactivity in the Red Mud and Red Mud Cement and Its Sendout to Local Residents. Wang Kunshan (Institute of Labor Protection, China National Nonferrous Metals Industry Company, Changsha 410014): *Chin. J. Environ. Sci.*, 1992, 13(5), pp. 90—93

The levels of radioactivity in the red mud, the wastes of aluminium related industry, and in the cement made from red mud were measured and reported in this paper. The average dose rate in the red mud was estimated to be $25.9 \times 10^{-8} \text{ Gy/h}$. The results show that average specific activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in the red mud are 477, 705 and 153 Bq/kg , respectively. In the cement made from the red mud, the average specific activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and K are 202, 211 and 140 Bq/kg , respectively. It has been estimated that the effective dose equivalent to the local residents is 2.65—3.49 mSv/a. The annual effective dose equivalent to residents caused by the cement made from the red mud in mix construction material is 0.25 mSv/a.

Key words: red mud, cement made from red mud, radioactivity levels.

中国科学院 1992 年度优秀期刊评选揭晓

《环境科学》荣获一等奖

根据《中国科学院优秀自然科学期刊奖暂行条例》和国家科委、中宣部、新闻出版署有关文件通知要求，经院优秀期刊评选委员会对申请参评的院属期刊进行认真评比，已评选出中国科学院 1992 年度优秀期刊 62 种，其中一等奖 14 种，二等奖 23 种，三等奖 25 种。《环境科学》荣获一等奖。中国科学院所属自然科学期刊（包括中国科协及地方主办，院内单位负责编辑的期刊）共计 260 余种，获得一等奖的还有《中国科学》和《科学通报》等期刊。

沈颖 供稿