

图 4 不同采样点不同季节酞酸酯浓度

酞酸酯含量最高,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 James 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-H₂O₂ (KOH, H₃BO₃) 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 2.0×10^{-6} — 2.0×10^{-4} mol · 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 mg · 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。

多步预处理,造成测定步骤繁琐,检测周期长等不足。

化学发光法灵敏度高,快速简便,条件不苛刻,常用于免疫分析和金属离子的定量分析^[2]。但应用化学发光法测定溶液或工业废水中痕量苯酚,目前尚未见报道。为了寻找一种快速简便,灵敏准确测定痕量苯酚的方法,我们研究了 Luminol (鲁米诺)-H₂O₂(KOH, H₃BO₃) 发光体系,发现苯酚对该体系的发光有显著淬灭作用。进一步研究发现,苯酚浓度在 2.0 × 10⁻⁶—2.0 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹ 之间与淬灭后体系发光的相对强度呈现良好的线性关系,测定时不受溶液的色度、轻微浊度等因素的影响,测定周期短,重现性好,灵敏度和准确度也令人满意。

一、实验部分

(一) 仪器和试剂

1. 仪器

FT-632 型生物化学光度计 (北京核仪器厂出品); 3066 型水平台式划线记录仪 (日本横河北辰电厂)。

2. 试剂

(1) 鲁米诺 (AR 级, Merck 公司)

称取 0.0433g 鲁米诺,用 0.1 mol · L⁻¹ KOH-H₃BO₃ 溶液配成 250ml 溶液 (1.00 × 10⁻³ mol · L⁻¹),盛于塑料瓶中贮存于 4℃ 冰箱里备用。

(2) 苯酚储备液

称取 0.44g 苯酚 (AR 级)用蒸馏水配制成 100ml 溶液。用溴化滴定法标定其浓度为 1.24 × 10⁻² mol · L⁻¹。盛于棕色瓶中,贮存 4℃ 冰箱里。

(3) KOH-H₃BO₃ 缓冲溶液

称取 5.6g KOH (AR 级), 6.2g H₃BO₃ (AR 级)用蒸馏水溶解,并释至 1000ml,即为 0.1 mol · L⁻¹ KOH-H₃BO₃ 缓冲溶液。

(4) 其它试剂均为 AR 级,其中 H₂O₂ 保存于 4℃ 冰箱中,用时现配。所用水为无酚二次蒸馏水。

(二) 实验方法

测定标准曲线中的发光强度时,取鲁米诺溶液 0.5ml 于样品管中,并将管子放入暗室,用 0.5ml H₂O₂ (KOH, H₃BO₃) 溶液作注射液,测定苯酚淬灭后的发光强度时,将苯酚加入鲁米诺溶液中,并加入 EDTA (络合引起干扰的金属离子^[3]),取 0.5ml 混合液于样品管中,以 0.5ml H₂O₂ (KOH, H₃BO₃) 作注射液。实验中记录发光的峰值和 10 秒积分值。

二、结果与讨论

(一) 发光反应的动力学曲线

在图 1 条件下,鲁米诺-H₂O₂ (KOH, H₃BO₃) 发光体系的发光强度在注射混合后 1 秒时达到最大值,5 秒内发光反应基本完成。在上述体系中加入苯酚 (2.0 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹)

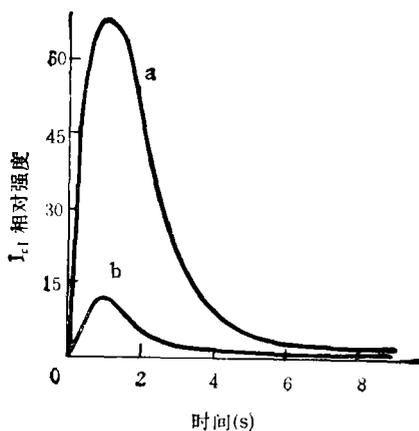


图 1 反应动力学曲线

a 鲁米诺-KOH-H₂O₂
b 鲁米诺-KOH-H₂O₂-苯酚

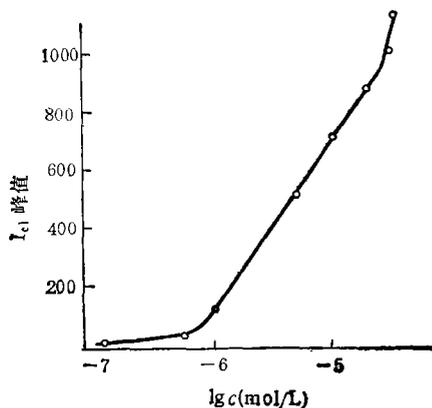


图 2 鲁米诺对发光强度的影响

后,反应动力学曲线基本相似,但发光强度(峰值)大大减弱,反映苯酚对上述发光体系有较显著的淬灭作用。

(二) 条件实验

1. 鲁米诺浓度的选择

在固定其它条件下,对鲁米诺浓度在 1.0×10^{-7} 至 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内进行考察,发现在 1.0×10^{-6} 至 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间有良好线性关系(见图 2)。在测定苯酚时,选择鲁米诺的浓度不仅要考虑检测范围和检测限,还要考虑测定的重现性,因而我们选择了鲁米诺浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2. 反应介质酸度对发光强度的影响

本文采用了 $\text{KOH-H}_3\text{BO}_3$ 溶液作为发光反应的介质(H_3BO_3 对发光没有影响), KOH 浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时体系发光强度最大(见图 3 曲线 b)。苯酚淬灭发光时, KOH 浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,淬灭效果最显著(见图 3 曲线 a)。因而我们选择了 KOH 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

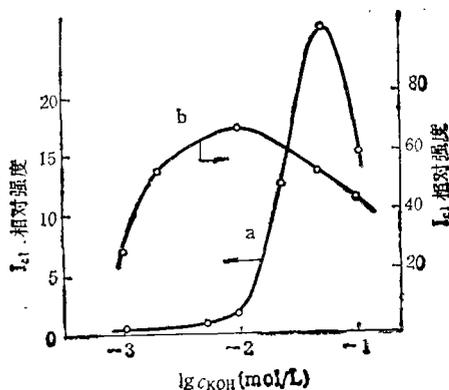


图 3 介质酸度对发光强度的影响

a. $c_{\text{phenol}} = 5 \times 10^{-4}$ b. $c_{\text{phenol}} = 0$

3. H_2O_2 浓度的选择

H_2O_2 浓度对发光强度的影响很大(见图 4)。

本文选择 H_2O_2 浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

4. EDTA 浓度的选择

鲁米诺发光反应受到许多金属离子的影响,而 EDTA 对发光反应几乎没有影响,所以

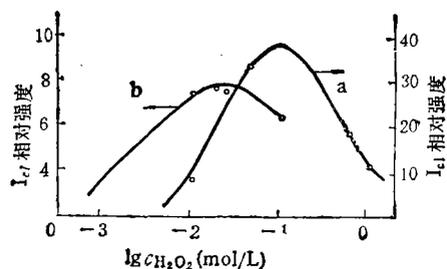


图 4 H_2O_2 对发光强度的影响

a. $c_{\text{phenol}} = 5 \times 10^{-4}$ b. $c_{\text{phenol}} = 0$

我们选择加入 EDTA 的浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,以消除某些离子的干扰。实验证明效果良好。

(三) 工作曲线、检出限和精密度

在最佳条件下,相对发光强度与苯酚的浓度在 2.0×10^{-6} 至 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围有良好的线性关系(见图 5)。检出限为 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对 $2.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚的 9 次测定,相对标准偏差为 2.5%。

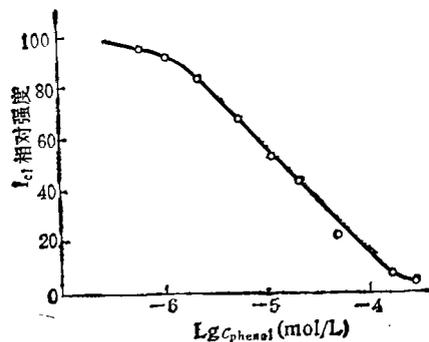


图 5 工作曲线

$c_{\text{KOH}} = 0.01$ $c_{\text{Luminol}} = 5.0 \times 10^{-6}$
 $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.02$ $c_{\text{EDTA}} = 1.0 \times 10^{-3}$

(四) 干扰

本文考察了常见十几种离子的干扰情况,其中 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 等有干扰。由于 EDTA 可与大多数金属离子迅速形成配位化合物,可以消除共存离子的干扰。另外,我们还考察了一些有机物质的干扰情况,苯、甲苯对本法无干扰,甲醛浓度大于 $4.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、乙醛浓度大于 $9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 有干扰;邻甲酚浓度大于 $0.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,对甲酚浓度大于 $0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 有

表 1 化学发光法测定废水中苯酚含量

样品	项目	取样体积 (ml)	鲁米诺 (1.0×10^{-3}) (ml)	稀释后体积 (ml)	标准方法* 测定值 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	本法测** 定值 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	本法测定 平均值 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	变异系数
样品 1	1	1.0	25.00	50.00		1.17×10^{-3}		2.5%
	2	0.5	25.00	50.00		1.20×10^{-3}	1.17×10^{-3}	
	3	0.1	25.00	50.00		1.13×10^{-3}		
样品 2	1	10	25.00	50.00		2.58×10^{-4}		3.5%
	2	5.0	25.00	50.00	2.70×10^{-4}	2.62×10^{-4}	2.62×10^{-4}	
	3	1.0	25.00	50.00		2.65×10^{-4}		

* 4-氨基安替比林光度法^[1]。

** 4 次平均值。

干扰。

(五) 样品分析

废水样品分别来自安徽芜湖钢铁厂炼焦废水(简称样品1)和煤气洗涤废水(简称样品2)。样品经过滤除去悬浮物和油污,取清液(pH 约为 8 至 9 之间)测定。测定结果见表 1,回收率实验结果见表 2。煤气洗涤废水样品测定与标

准方法(4-氨基安替比林光度法)对照,结果比较满意(见表 1)。

三、结 束 语

鲁米诺- H_2O_2 (KOH , H_3BO_3) 发光体系测定苯酚,其方法灵敏度高,线性范围宽,分析速度快,节约试剂,消除干扰的方法简单,是一种较好的监测挥发性酚的分析方法。

表 2 回收率实验结果

测定对象	项目	取样 体积 (ml)	加标量 (1.0×10^{-3}) ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (ml)	测定值* (稀释后) ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 (%)
样品 1	1.00	—		2.34×10^{-3}	102
	1.00	1.00		4.37×10^{-3}	

* 4 次平均值。

参 考 文 献

- 1 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. 第三版, 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 407—413
- 2 Seitz W R. *Anal. Chem.* 1972, 6 (44): 957
- 3 严凤霞, 王 伦等. 光谱学与光谱分析. 1990, 10(6): 45

示波极谱滴定法测定工业废水中的硫化物

孙剑辉 朱义辉* 胡林阁*

(河南师范大学环境科学教研室, 新乡市 453002)

摘要 在 pH 为 5.5 的醋酸-醋酸钠-氯化钾底液中, 用 Cu^{2+} 离子沉淀硫化物, 过量的 Cu^{2+} 离子用标准 8-羟基喹啉溶液回滴, 以 8-羟基喹啉在单微铂电极示波极谱图上的敏锐切口指示滴定终点。废水的色度、浊度等对测定不产生干扰, 无须进行预蒸馏处理, 操作简便、快速。方法的相对偏差小于 1.0%, 变异系数小于 0.6%, 水样的加标回收

* 化学系 89 届毕业生

收稿日期: 1991 年 12 月 5 日

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 isotopelabeled 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 ^{40}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