

- [24] Atlas, R. M. *et al.*, *J. Fish. Res. Board Can.* **35**, 585 (1978).
- [25] 永井彰等, 东海大学纪要 海洋学部 第12号 135 (1979).
- [26] Cundell, A. M. *et al.*, API/EPA/USCG Conf. Prev. Cont. Oil Spills, Amer. Petrol. Inst. Washington, D. C. 421 (1973).
- [27] Walker, J. D. *et al.*, API/EPA/USCG Confer. Prev. Cont. Oil Spills, Amer. Petrol. Inst. Washington, D. C. 685 (1973).
- [28] Austin, B. *et al.*, *Appl. Environ. Microbiol.*, **34** 66 (1977).
- [29] Calomiris, J. J. *et al.*, *J. Appl. Bact.* **41**, 135 (1976).
- [30] J. Le Petit *et al.*, *Ann. Microbiol.*, **126**, 367 (1975).
- [31] Atlas, R. M. *Crit. Rev. Microbiol. Sep.* 371 (1977).
- [32] Walker, J. D. *et al.*, *Appl. Microbiol.*, **31**, 189 (1976).

天然水的采样和样品保存

裘 松

(杭州市卫生防疫站)

现代科学的迅速发展,促使环境水体的监测质量不断提高,各种元素的检出限逐渐下降。常用仪器分析对许多元素的检出限都已达到0.1—10 ppb(如阳极溶出、无火焰原子吸收、中子活化等方法)或者更低。目前已知,水质微量分析中几乎处处都有“陷阱”,微量成份极易污染或失少。许多在 10^{-6} (ppm)数量级范围不曾引起人们注意的误差因素,到了 10^{-9} (ppb)数量级甚至可以使分析结果失去意义。因此,水质分析的质量控制问题极为重要。一般将质量控制分为四个方面:(1)有效的采样和保存;(2)可靠的分析方法;(3)实验室分析技术;(4)分析数据处理。四者中间,水质采样往往被认为是最重要的问题,也是实际工作中最薄弱的环节。

最近十年左右时间里,有关采集天然水代表性样品,有效地保存水样,防止贮存期间含量变化的问题,出现了不少研究报导。这些报导显示出天然水采样和保存问题理论和应用的许多新发展和新动向。本文拟就有关文献报导进行选择介绍,着重对近年来的新技术和新成果作出简要叙述。

采 样

“原处测定”是一种最理想的水质监测方

法。“原处测定”常指以探针形式在水体中直接测出所需要参数。目前在天然水中有效地应用这种技术的仅限于少数几项参数,例如:盐度、色度、温度、电导、pH、DO、 a_{S^2} 和 a_{F^-} 等等。虽有助于测定铜、镉、铅和水中其它一些金属离子的测量探针,但最高检出限只在 10^{-7} — 10^{-8}M ,且易受干扰,故对未污染水体并不适用。而且,由于缺少适当的传感器,用探针来进行原处测定的技术在近期内不大可能有较大的扩展。不需要对样品预先浓缩的阳极溶出分析也被认为有可能用来原处测定,但尚无被推广使用的迹象。因此,绝大多数情况下,水质参数只能在实验室进行分析,必须通过采样步骤,以提供获得可靠数据的代表性样品。

目前,在采集天然水样品时,一般只用瞬时样品和混合样品两种形式。采样通常在水体剖面的各个垂直方向进行。垂直水柱的采样方法基本上可以归纳为如下几种:

1. 将采样瓶(器)浸入水体至所需深度,水面控制瓶(器)盖的启开和关闭。
2. 将吸水管插入水体至所需深度,用泵将样品吸出水面。
3. 用一适当的吸收物质,置于水中一定深度,吸收或浓集所需的元素或化合物。
4. 采取进入容器水量与深度增量互为函

数关系的混合样品。

现分述如下:

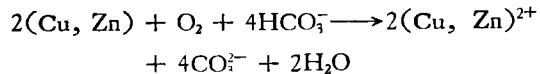
1. 采集表层水样时, 常用一只塑料桶和一根尼龙绳提取。浅滩河水样品也建议用玻璃烧杯舀取。但这类方法都可能采集到大量的表层水膜, 而这种大气与水体界面的水膜能富集非极性有机化合物和微量金属, 使水膜中的有机化合物和金属浓度大大高于被复盖的下部水层。

采样瓶(器)浸入水中一定深度就可以避免表层水膜的影响。但是, 用这种方法采样还必须高度重视样品污染问题。目前, 采样瓶(器)制作材料种类繁多, 有金属、玻璃、聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯和聚四氟乙烯等。这些材料不但本身含有很多杂质, 而且在加工成型过程中, 表面往往被金属或其它杂质污染。有人用中子活化分析测定了实验室常用容器、试剂和器材的微量元素含量, 并与天然海水比较, 结果见表 1。金属和聚合物材料的表层或表面杂质会在采样和贮存水样时污染样品。例如, 用铜制或铜基合金的采样器采集海水样品, 由于海水接触内壁 1—2 小时, 就发生如下反应:

表 1 海水和实验室常用材料的微量元素含量(ppb)

材料	Zn	Fe	Sb	Cr
海水	10	10	0.3	0.5
硼硅酸盐玻璃	730	2.8×10^5	2.9×10^3	—
石英	25	—	40	200
聚乙烯	25	1.1×10^4	0.8	19
聚四氟乙烯	9	35	0.4	<30
橡胶	4.1×10^7	<100	360	4.2×10^5
聚氯乙烯	7.1×10^3	2.7×10^5	2.7×10^3	2
有机玻璃	<10	<140	<0.01	<10
二次蒸馏水	~1	<0.2	<0.01	~2

[数据引自 Robertson, D. E. *Anal. Chem.*, **40**, 1067 (1968)]



使溶解氧含量减少 0.16 毫升/升, 并使水样中铜含量增加。一般选择聚四氟乙烯和高密度的聚乙烯作微量元素测定的最合适容器材料。但新容器或长期放置未用的上述容器仍应在采样前适当处理。有人提出除去聚乙烯容器表面杂质的最佳方法是以 8N 硝酸浸泡三天。三天以后, Al、Mn、Cu、V、Au、Sb、Cr、Co 和 La 等离子的浸出率, 均可小到一个恒定的水平。然而浸洗过的容器表面的吸附点可能在酸处理的过程中活化, 以致加剧容器壁对水样中金属离子的吸附作用。用天然水样品充分洗涤容器, 以图在天然水与容器壁之间建立一种金属离子浓度的平衡关系, 可以使吸附作用减至最低。为了尽可能减少容器对样品的污染机会, 还应注意容器形状的设计(尽量减小面积/体积比)和尽量缩短水样贮存时间等问题。

2. 以吸水管浸入水体, 用泵吸取样品的方法可用在各种深度采集样品。采集浅水(<100 米)样品时, 只需要一只简单的真空泵, 一根聚乙烯管和一只大烧瓶。而深层水体的采样则往往需要用多级的、水滑润的、能保持水体层流以减少管壁摩擦, 并以适当的材料制成的吸泵。由于结构较为复杂, 故容易使水样受到污染。有人比较了多种 Niskin 采样器和吸泵系统带入的微量金属污染, 发现采样器的硅橡胶弹簧会引进铁、锌杂质, 使水样中锌的含量明显增高。为了防止设备、材料引起的污染, 已经有人用尼龙制造的泵和聚乙烯水管来采集天然水的微量分析样品。研究泵系统的选择和使用还有其它报导, 不一一例举。

3. 采用吸收剂或吸收物质的浓缩采样方法是一种很有潜力的天然水采样方法。用这种方法可以避免容器吸附, 并可能分离疏水性有机化合物。这项技术对于需要大量样品的放射性元素测定, 如 ^{210}Pb 、 ^{32}Si 、 ^{137}Cs 等元

素特别有益。采集微量元素也常用这种方法。例如,用一种U形玻璃管,内部充有液氮和玻璃珠,借以收集经 Sn(II) 还原的汞离子,据报导这种方法可用来采集含量极低的海水样品。有一种重金属离子的原处浓集采样方法,水样大量通过聚乙烯容器内的过滤装置,金属元素就会浓集在Chelex-100树脂管内。然而,这种树脂浓集技术目前仍有局限性,在清洁水体中,只能浓集Cd、Pb和Cu的30—70%。有报导介绍一种现场使用的连续液液萃取集样设备,可用来采集水体中含量低至 10^{-9} 克/升有机污染物,采集多氯联苯和其它农药时,据称有83—96%的回收率。天然水中微量成分的预浓缩采样技术发展很快,但目前效果不一。有人讨论了天然水中微量金属元素的预浓缩采样的设计准则,认为,以电沉淀、离子交换膜、玻璃固定螯合剂理论为基础的各种原处浓集技术中,多孔玻璃固定螯合剂,如8-羟基喹啉,对特定成份的采集效果最好。

4. 多数水体由于流速、局部地形条件等原因,微量成份分布往往呈非均匀状态。很多决定水质的微量元素和有机化合物,是吸附在河流中悬浮颗粒上迁移的。因此,某一点的瞬时样品往往不能代表一个垂直水柱的水质状况。有人介绍了一种“深度积分”采样方法。进入容器的水量与采样深度的增量互为函数关系。最简单的“深度积分”采样方法是用一根尼龙绳系一只采样瓶,瓶子随绳匀速沉入水底,使整个垂直线上的水都可以进入容器。当操作人员感觉到瓶已到底时,再匀速上提,这样就可得到一个大致上的深度积分样品。当然,真正的深度积分样品应当考虑每一深度增量的流速变化,而取相应变化的采样速度。也有一种“等移动速率”采样法。在一系列划成等距离的剖面垂直线上采样,采样器在剖面所有垂线上的移动速度,即从水面到河床,再回到水面的速度是一致的。所有垂线的样品混和成一个能代表整个剖面

的大样品。据认为,这种方法可获得具有代表性的水样。

样 品 保 存

水样如不能立即分析,就必然要考虑水样的保存问题。天然水中的微量成分在贮存期间特别容易变化,结果往往是微量成份的污染或失少,致使分析结果偏高或偏低。样品在贮存期间变化的原因是多种多样的,因此,保存方法也各有不同。现分述如下:

一、物理、化学平衡条件的改变:当水样离开水体进入容器时,因接触了氧气、容器壁和另一种环境的湿度、压力等,都会破坏水样在原水体中的一种相对稳定的物理化学动态平衡。温度和压力的变化会使 O_2 、 CO_2 、 H_2S 和 CH_4 等溶解气体的含量改变。 CO_2 的改变会导致pH和酸碱度的变化。pH增高可以改变金属离子的化学形态,增加金属化合物的正电性,引起吸附增多的现象。外界条件的变化也可以改变水样的氧化能力,使样品中高价离子增多。例如,海水样品贮存40小时后,几乎全部的二价铁会转化成三价铁离子的颗粒团。

二、生物和微生物作用:生物和微生物作用不但促使有机物分解,而且还直接影响天然水中很多成份的含量。如水样中藻类生长时的光合作用和呼吸作用会使 CO_2 含量变化,因而又改变pH值,引起沉淀、络合度、吸附、氧化还原速率等一系列平衡过程的变化。浮游植物还会富集金属,对Cu、Pb、Zn的富集倍数可达 3×10^4 。细菌对微量金属的浓集作用也可能大大降低金属离子浓度。据报导,有一种细菌培养液在24小时内可以除去加入的 ^{65}Zn 的85%和 ^{109}Cd 的70%。因此,对栖居大量微生物的河水、塘水和湖水定量分析时,样品保存问题就显得特别重要。有人作了塘水样品贮存试验,发现由于“生物活动”的影响,锌的含量严重失少,且不规则。

微生物常常通过吸附作用来影响金属元素含量。吸附作用的机理可能是一种离子交换过程。据认为,微生物表面的细胞壁构造类似于离子交换树脂。计算结果,某种格兰氏阳性菌干燥的细胞壁的离子交换能力甚至可以超过市售的阳离子交换树脂 Dewex A-1。目前已知的微生物表面吸附的离子有: Fe、Mn、Zn、Ag、Cu、La、Cd、Sr、Ca、Mg、Cs、K、Na 等。一般说来,微生物在生命活动过程中吸附微量金属,生命停止,吸附作用也就停止了。

三、容器吸附: 玻璃容器的吸附作用机理被认为是离子交换。对玻璃的离子交换过程早有研究。在弱酸性或微碱性溶液中,玻璃表面的负电性硅酸基团可以使阳离子得到交换。碱性玻璃的离子交换能力很强,但引进硼硅酸基团后,可使离子交换容易下降一个数量级。

聚乙烯和聚四氟乙烯等疏液性聚合物的离子吸附现象可能是由于表面电荷双层的离子交换作用引起的。但这两种材料的容器对离子的吸附作用要比派热克斯玻璃好得多。派热克斯玻璃一旦引进了疏水性硅后,也可以大大减少对许多离子的吸附作用。

容器吸附不但同容器材料有关,还决定于容器表面积,溶液的离子强度和离子的化学形态。一般金属离子在酸性溶液中吸附很少。如采用聚乙烯和聚四氟乙烯容器,在水样中加入 $0.05M H^+$ 的盐酸或硝酸,对防止重金属离子的容器吸附就具有满意的效果。

四、微量金属的保存: Cu、Pb Zn Cd: 用旧的聚氯乙烯容器盛海水样品,5 小时内没有发现铜的失少情况。而含有 1.17—2.19 ppb 铜的天然水样,要经酸化、冷冻后贮存于聚乙烯或聚四氟乙烯容器中,才可保存三星期不致有明显的失少。铅离子的阳极溶出分析, pH 4.6 条件下反复镀溶 95 分钟后,仅剩下原铅离子活度 (1.3 微克/升) 的 20%, 其中 23% 被派热克斯玻璃容器壁吸附, 41%

吸附在反向电极上。用聚乙烯瓶贮存 1 微克/升 Cd 的蒸馏水溶液,在 pH 6 时,32 天未发现有失少现象。而在相同 pH 下贮存于硼硅酸盐玻璃容器中,仅 20 天就失少了 20% 的 Cd。当提高酸度到 pH 2 时,两种容器均无发现 Cd 的失少。若在上述 Cd 溶液中加入 10 微克/升的铅离子,那么,只有用硼硅酸盐玻璃容器,并控制 pH 2,才能维持 4 天以上不致有明显失少。在 pH 6 时,无论是聚乙烯或硼硅酸盐玻璃容器都会吸附全部的铅离子。在去离子水中加入 400 微克/升的铅离子也获得了相同的结果。

Hg: 水样中微量汞的保存方法已有综述性文章作过详细介绍。由于 Hg(II)/Hg(I) 电极电位对具有很高的还原电位,因此, Hg(II) 极易被水中微量弱还原物质还原。咸水或淡水加盐可以降低还原电位而抑制可溶性还原物质引起的汞失少现象。汞离子易在容器壁和胶体物质上吸附,易生成有机汞化合物。金属汞可以存在于容器中的气液界面,也可能穿透聚乙烯容器壁扩散。现将近年来汞分析水样的有效保存结果列于表 2。

含汞水样的保存剂可分为氧化剂、杀菌剂和络合剂三类。如: $K_2Cr_2O_7$ 、 $KMnO_4$ 、 H_2O_2 、 CN^- 、 SCN^- 、半胱氨酸、 $AuCl_4^-$ 、EDTA 等。大部分试剂只在酸性溶液中有效。目前,在选择最有效的保护剂方面仍有争论,但是,对决定有效保存的一些有益因素已有一致意见。如: 低 pH 值,高离子强度、氧化性环境等。有机络合剂与汞形成的高度稳定的络合物会影响测定过程的某些化学平衡。如用半胱氨酸作保护剂时,就必须增加释放出汞的额外步骤。EDTA 也有类似情况。

Cr: 在 pH 6.95 条件下,用派热克斯玻璃和聚乙烯容器贮存 1 毫克/升 Cr(III) 的水样,10 天后发现失少达 15% 以上。三价铬含量高的河水样品 40 天后甚至失少 50%。但是,水样中加入放射性示踪元素 ^{51}Cr (III、VI) 的实验却没有发现明显的失少现象。

表2 天然水中 ppb 级汞的有效保存方法

样 品	Hg(微克/升)	容 器	加 入 试 剂	有效保存天数	报导年份
湖 水	0.05—0.5	Pyr, PT.	$0.1\text{NH}_2\text{SO}_4 + {}^{203}\text{Hg}$	14	1970
河 水	1	铅玻璃	$0.1\text{M}\text{HNO}_3 + {}^{203}\text{Hg}$	28	1974
河 水	1	铅玻璃	$0.01\text{M}\text{HNO}_3 + \text{KMO}_4 + {}^{203}\text{Hg}$	28	1974
塘 水	15	PT	$0.1\text{M}\text{HCl}$, 1nM 半胱氨酸	15	1974
海 水	0.007—0.044	PT, Pyr	HCl 至 $\text{pH}1.5$	50	1975
海 水	0.006	TF, Pyr	$0.18\text{M}\text{HNO}_3$	21	1975
湖 水	0.02—0.065	PT (经热酸洗)	$3\%\text{NaCl} + {}^{203}\text{Hg}$	47	1976
海 水	0.02—0.065	PT (经热酸洗)	${}^{203}\text{Hg}$	58	1976
湖 水	0.02—0.065	PT (未处理)	10 毫克/升半胱氨酸 + ${}^{203}\text{Hg}$	30	1976
河塘水	1	PT	$0.1\text{M}\text{HNO}_3 + 0.01\text{M}\text{NH}_4\text{SCN}$	60 ($<15^\circ\text{C}$)	1977
海 水	1	PT, 玻璃	$1\%\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.005\%\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	120	1977

注: 表中 Pyr、PT 为派热克斯玻璃和聚乙烯, TF 为聚四氟乙烯。

其它金属离子: 其它一些金属元素在 Robertson 和 Benes 的报导中也有所研究。天然水样中的 Mn、Co、Th 在天然 pH 条件下失少显著, 但可以用酸化溶液的方法来加以抑制。Au 在经过酸化的溶液里仍然有明显的失少现象。有人报导了室温条件下 1 ppb Be 溶液在各种容器中贮存 2 个月后的变化情况, 认为在聚丙烯、聚四氟乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、玻璃和聚碳酸酯等各种材料制作的容器中, 聚碳酸酯是最佳的贮存容器, 69% 的样品在贮存 2 个月没有检查到失少现象。有资料报导 ${}^{113}\text{Sn}$ 作示踪剂的 1ppb Sn 溶液中 Sn 的失少情况: 当有强氧化剂 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KMnO_4 或 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 存在时, Sn 的失少就非常明显。在酸化条件下 (至 0.1M), 各种容器可以贮存水样 60 天而不致有 Sn 的失少。如在 24 小时内分析, 可采用多种塑料容器, 而不使用保存剂。

五、营养物质的保存: 由于生物、酶和吸附作用, 天然水样品中的微量营养物质很容易在贮存期间发生变化。这种含量变化往往在采样后一小时就会发现。各种试验结果的报导很多, 但意见分歧, 至今尚无定论。目

前, 多数作者倾向于采样后迅速冷冻的方法 (如乙醇浴至 -20°C) 来保存水样。

含氮样品常用的保存方法也是迅速冷冻至 -20°C , 有些报导认为冷冻的方法并不可靠。在缺乏深度冷冻的条件时, 40 毫克 HgCl_2 /升可作为硝酸盐和亚硝酸盐水样的保护剂, 也可加入醋酸苯基汞, 在 4°C 贮存, 两种方法都能保存可溶性无机氮。也有人提出加氯仿作为保护剂的, 但氯仿可能使水样中的氮以氨的形式逸出而影响分析结果。

六、其它: 水体环境中有许多农药是不稳定的。因此, 采样后应尽快送至实验室分析。一般情况下, 农药水样不必加固定剂。但苯氧酸除草剂和多氯联苯除外。苯氧酸可调节酸度到 pH 2 来加以保存, 而多氯联苯样品中加入甲酸后也可以贮存 15 天。可溶性硅酸盐的水样, 建议用聚乙烯瓶贮存, 并可在室温下保存几天不致缺少, 如将样品冷冻至 -20°C , 反而会引起相反结果。如 4°C 条件下暗藏, 至少可以维持浓度 1 个月不变, 如长期贮存时 (>5 个月), 可以加入 40 毫克/升 HgCl_2 予以保护。氰化物样品加 NaOH 至 pH 12, 在 $5-10^\circ\text{C}$ 的冷暗环境中贮存, 这样

既可防止氰化氢的挥发,又可防止微生物的分解。碱性溶液中氰化物的保存效果也有详细报道。井水中 ppb 级砷易吸附于容器壁而引起失少,建议在采样后 8 小时内加 10 毫克/升浓 HCl 来加以保护。采用此法,不经过滤而直接贮存的水样在一星期内分析,没有发觉 As 的失少。有人研究了含阴离子洗涤剂 (8.2 和 0.42 ppm) 贮存在玻璃瓶和聚乙烯瓶中的河水样品在 23—26℃ 和 4—6℃ 时的稳定性。未经处理的样品在室温下保存 2 天后分解达 50% 以上。加入 0.5% 的 NaCN 或氯仿饱和水后,在室温下贮存 7 天,分解降到 10% 左右。海水中的碳水化合物容易变质和分解。用旧聚乙烯瓶和玻璃瓶在室温或

冷冻贮存水样,并加入 2 毫克/升 HgCl_2 作保存剂,仅 2—3 天时间,就发现达 36% 的失少率。建议用新聚乙烯瓶冷冻贮存水样 ($<-20^\circ\text{C}$)。回收试验证明,采用新容器的冷冻法至少可以保持含 ppb 级戊糖和己糖等碳水化合物样品 23 天浓度不变。

综上所述,可见天然水的保存方法大抵有如下几种: (1) 选用适当容器,酸化溶液,防止容器吸附。 (2) 低温冷冻或加入杀菌剂,防止微生物作用。 (3) 加入络合剂,生成稳定的,不易吸附的络合物或萃取入有机相进行保存。在保存水样时要全面考虑,区别对待,按具体情况选用适当的保存方法。

简 讯

含铬废水的综合利用

泰州化工厂从 1966 年起对电镀含铬废水进行了综合利用,利用废水中的六价铬生产涂料铬黄。但是,沉淀的废渣仍然存在,不能在现有条件下加以利用,这是应该考虑的一个问题。

1975 年彩色和防锈颜料会议后,了解了有关磷酸铬、磷酸铁、磷酸锌等防锈涂料的情况,受到很大启发。对电镀含铬废水利用了铬酸钠之后,还剩余铬酸锌、铬酸铁。如再以磷酸根沉淀锌、铁、辅以亚铁还原,产生磷酸铬,又增加了磷酸铁,应该同时可以获得磷酸三盐。实验结果与设想完全一致。其反应过程为:

1. 将六价铬还原为三价铬 (指镀锌钝化液)。
2. 再以磷酸根离子沉淀铬、铁、锌。

从理论上说,金属混合晶体保存乃至提高了原有金属物理化学性能。三种磷酸盐的混合晶体均优于三种原有的性能。

1978 年 10 月,泰州化工厂与无锡造漆厂合作,制成的磷酸三盐,并参照国外资料与作为防锈漆主要原料铬酸二苯胍相比较,两者同时制成防锈漆。并同时进行近 6 个月的耐温、耐湿、耐盐雾试验,其效果一致,不变不蚀,耐气候性、附着力都很强。实践表明,磷酸三盐具有很好的防锈性能,其混晶体还是很好的防锈漆原料。铬酸二苯胍造价较高 (每吨 1 万多元),生产过程中粉尘毒性也大。我们利用电镀含铬废水制成的磷酸盐,则是化害为利,变废为宝,其使用价值却与铬酸二苯胍殊途同归。

(江苏省泰州化工厂 陈锴然 供稿)