

吡啶和吡啶标样相同的层析点的吸收光谱和荧光光谱证明: SO1 号中确有苯并(c)吡啶和吡啶存在, 它们的吸收光谱和荧光光谱与标准样的完全相同, 图 6 给出 SO1 号吡啶的吸收光谱。

薄层-荧光法测定苯并(c)吡啶, 操作比较复杂, 我们用高压液相色谱-紫外检测器法测定苯并(c)吡啶, 方法比较灵敏、简便。根据吸收光谱的特征, 我们选用 274 和 250 毫微米作为检测器的测定波长, 前者对苯并(c)吡啶敏感, 后者对吡啶敏感。用这两种条件证明, SO3, SO4 号样品中未检出有苯并(c)吡啶, SO1 号和 SO2 号样品中根据保留时间和内标法都证明有苯并(c)吡啶和吡啶存在。图 7 为标样和 SO1 号样的高压液相色谱图, 所用紫外检测器的波长为 274 毫微米。图 8 为苯并(c)吡啶标样的高压液相色谱的标准曲线图。

根据样品的测定结果, 由标准曲线计算出每百立方米中的含量。用两种不同波长的检测器测得的结果相近, 数据列于下表中。

从薄层色谱和高压液相色谱图中都可以

表 1 不同波长检测结果比较

HPLC UV 检测器 波长 (nm)	苯并(c)吡啶 ( $\mu\text{g}/100\text{m}^3$ )			
	SO1	SO2	SO3	SO4
274	12.6	0.1	未检出	未检出
250	12.7	—	未检出	未检出

看出这四种样品的成份和含量很不相同, 特别是大气飘尘和吸烟烟雾环境中的碱性组分, 其色谱行为差别很大。除苯并(c)吡啶和吡啶外, 其它组份的鉴定有待进一步工作。

#### 参 考 文 献

- [1] Areos, J. C. et al., *Chemical Induction of Cancer*, Vol. 1, p. 103, IIA. Academic Press, New York, 1974.
- [2] Sawicki, E. et al., *Int. J. Air Water Pollut.* **9**, 515 (1965).
- [3] Wang, T. P. et al., *Mikrochimica Acta* (Wien) **II**, 55 (1976).
- [4] Cantreels, W. et al., *Atmos. Environ.*, **10**, 447 (1976).
- [5] Sawicki, E. et al., *Anal. Chim. Acta*, **31**, 359 (1976).
- [6] Porro, T. J. et al., *J. AOAC*, **56**, 607 (1973).

## 用环炉技术测定城市污水中的总铅量

许惠敏

(上海工业大学冶金系)

肖瑞英 邱素英

(上海市城建局排水管理处)

测定城市污水中的铅, 常用的有原子吸收分光光度法和分光光度法。前者需用特殊仪器, 后者实验条件较难掌握。鉴于环炉法设备简单, 容易加工制造, 方法本身的外来污染较少。鉴于目前原子吸收分光光度仪尚未普

及, 研究用环炉法代替原子吸收法去测定污水中的痕量铅有一定的意义。城市污水的主要组分为澄清的水质, 悬浮固体及溶解性气体。我们所研究的是上述污水中总铅量的测定。

## 一、方法原理

将污水蒸干。加硝酸高氯酸混酸破坏有机物,除铬。以水溶解残渣。用酒石酸盐,氰化物掩蔽干扰离子,盐酸羟胺还原掩蔽铁并抑制双硫脲的氧化。在 pH9—9.5 时,以双硫脲萃取。最后以 1% HNO<sub>3</sub> 反萃分离出铅,在环炉上进行定量。为了避免干扰,在环炉上仍沿用硫代硫酸钠和氰化钾作掩蔽剂。

## 二、仪器和试剂

### 1. 仪器

环炉炉子为黄铜(表面镀金)或铝制成的圆形炉体,外径 55 毫米,中间钻一直径为 22 毫米的圆孔。炉体外壳包以云母片或石棉纸,其外缠绕石棉绳(也可以用直径接近于炉体外径的具有凹槽的瓷质绝缘管),之外绕以电热丝,后者接于调压变压器,以调节炉体温度 100—105℃。

### 2. 试剂

(1) 标准铅溶液 称取 1.000 克金属铅(99.999%)溶于最小量纯硝酸(1:2)中,蒸发至近干,加去离子水(先经蒸馏,然后用离子交换法提纯)溶解并稀释至 100 毫升,用此冲稀制备每毫升含铅 100 微克的工作溶液(即冲稀 100 倍)。

(2) 硝酸、高氯酸、盐酸、氨水均为保证试剂。

(3) 0.03% 双硫脲溶液需提纯,并贮藏于棕色试剂瓶中备用,此溶液极易变质,必须新鲜制备。

(4) 1% 氰化钾溶液 先用分析纯氰化钾配制 50% 浓溶液,在分液漏斗中,加少量双硫脲氯仿溶液萃取提纯,直至有机相不呈红色,水相用氯仿萃取 2 次以移除残余双硫脲,用去离子水冲稀至 1%。

(5) 50% 酒石酸钾钠溶液 加氨水调至 pH8,用双硫脲提纯同(4)。

(6) 20% 盐酸羟胺溶液 加氨水调至

pH8,用双硫脲提纯同(4)。

(7) 15% 醋酸铵溶液 用分析纯级试剂制配,用双硫脲提纯同(4)。

(8) 5% 硫代硫酸钠溶液 用分析纯级试剂制配,用双硫脲提纯同(4)。

(9) 0.2% 氨性氰化钾洗液 用上述(4)的浓溶液冲稀至 0.2% 加 2 毫升超纯浓氨水。

## 三、操作方法

1. 前处理 取污水样 10 毫升,蒸发近干,加 1 毫升 HNO<sub>3</sub> 和 0.5—1 毫升 HClO<sub>4</sub>,加热消解并蒸发近干,趁热滴加浓 HCl 除铬,蒸发近干,加水 1—2 毫升,驱除剩酸,加 2—3 毫升水溶解残渣,过滤到 20 毫升分液漏斗中,加 50% 酒石酸钾钠溶液 0.5 毫升,用氨水调 pH 至 9—9.5,加 20% 氰化钾溶液 1 毫升,20% 盐酸羟胺溶液 1 毫升,反复加 0.03% 双硫脲氯仿溶液 1 毫升萃取至双硫脲溶液颜色不变(从萃出液颜色深浅,初步可知铅量多寡,凭经验可作出半定量估计),合并双硫脲溶液,用 1% 硝酸分两次每次 1 毫升对双硫脲萃取液进行反萃(如萃出液颜色很浅,仅呈浅灰色,反萃时 1% 硝酸用量为 0.5—1 毫升已足够)。

2. 标准环的制备 用微量注射器分别吸取 0.5、1.0、3.0、5.0、7.0 及 9.0 微升标准工作溶液(分别含铅 0.05、0.1、0.3、0.5、0.7 和 0.9 微克)注加于六张定量滤纸的中央,再分别置于环炉上,使溶液斑点位于炉孔中心,在每个斑点上依次注加 10 微升 15% 醋酸铵溶液,3×10 微升 5% 硫代硫酸钠溶液,6×10 微升去离子水于斑点中央使铅富集于环圈上,3×10 微升 1% 氰化钾溶液,6×10 微升去离子水冲洗,干燥后取下,立即用 0.03% 双硫脲氯仿溶液喷洒显色,然后将环圈浸于 0.2% 氨性氰化钾溶液中 1 分钟,取出后用去离子水细流(用塑料洗瓶,水出口处愈细愈好),冲洗半分钟,最后放在红外线灯下烘干备用。

3. 环炉上的操作 取(1)前处理所得

的反萃液 10—50 微升 (视铅含量的高低而定), 注加于滤纸中央, 按照上述 (2) 标准环的制备作操作, 制作三个环圈所得环圈分别与标准环比色。

#### 4. 计算

$$\text{铅含量(毫克/升)} = \frac{\text{三个环圈上铅的总量(微克)}}{\text{三次取样总体积(微升)}} \times \text{反萃液体积(毫升)} \times 100$$

## 四、实验结果

首先进行了环炉法重现性试验, 并与原子吸收法对比其结果列于表 1。

然后采用环炉法对各种不同的试样进行了分析, 现将其与原子吸收的结果一并列于表 2。

表 1 重现性试验结果

环 炉 法					原 子 吸 收 法						
试 样 I	1.6	1.5	1.8	1.6	1.7	试样 III	0.5	0.39	0.45	0.45	0.45
试 样 II	1.8	1.8	1.7	1.7		试样 IV	0.83	0.72	0.72		

表 2 环炉法与原子吸收法的对比试验结果 (ppm)

序 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
样品来源	青云路			平 江 路							陆 家 浜					
环 炉 法	0.70	0.51	1.4	0.70	0.13	1.6	2.2	0.12	1.7	0.52	0.73	0.19	0.14	6.9	0.060	0.065
原子吸收法	0.52	0.45	1.39	0.65	0.13	1.69	2.24	0.13	1.69	0.56	0.68	0.13	0.13	7.25	0.050	0.075
序 号	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30		
样品来源	松 潘 路			蒲 汇 塘				其 它								
环 炉 法	0.20	0.084	1.2	0.10	0.73	0.13	0.72	0.35	0.060	1.8	1.7	0.21	0.11	0.45		
原子吸收法	0.20	0.10	1.45	0.11	0.72	0.08	0.72	0.32	0.03	1.95	1.46	0.18	0.13	0.43		

## 五、讨 论

1. 方法的重现性不亚于原子吸收法, 变更系数  $\pm 5.1\%$ 。

2. 大多数数据误差范围在 10% 以内, 间有个别出格  $> 30\%$  的, 灵敏度为 0.05ppm

3. 试样前处理是一个关键步骤。本工作只研究环炉法代替原子吸收法的可能性, 未对前处理作深入探讨。

4. 环炉法与原子吸收法的对比, 用同一试样经前处理后分成两部, 第一部份作环炉法, 第二部份作原子吸收法的实验。若前处理与上述前处理操作法有出入, 则结果会有

偏差出现。经初步摸索, 各种消解法中以上述硝酸高氯酸法为最佳。

5. 本法试样用量少, 仅为原子吸收法的十分之一, 所以预处理时, 试剂用量少, 操作时间短。单个试样从蒸发污水到测出结果约需 50—60 分钟, 其中消解时间占了 3/5。(消解时同时可以处理几个试样), 单个试样的测定实际上约需 20 分钟左右。

6. 观察萃取液的颜色可估计铅含量, 但 Bi、Ti(I) 干扰。

7. 在目前原子吸收光谱仪未普及阶段, 我们认为环炉技术在环境监测方面有一定的用处。

本试验在沈石年同志指导下进行。

参 考 文 献

[1] Shendrikar, A. D. and West, P. W.: *Anal.*

*Chim. Acta*, 61, 43 (1972).

[2] *Environmental Pollutants Selected Analytical Methods* (SCOPE 6) 123—127. Butterworths, London. (1975).

## 氢化物-无色散原子荧光法测定煤灰水中硒

徐 宝 玲 吴 歌 新\*

(中国科学院上海冶金研究所)

在环境保护工作中,硒的监测十分重要. 本文介绍无色散原子荧光法测定煤灰水中的硒,采用电加热代替氢-氢火焰. 与氢化物-原子吸收法相比,该法装置简单,灵敏度高,操作简便,硒的检测极限为  $8 \times 10^{-10}$  克. 文中还介绍了其它水中硒的测定数据.

### 实 验 部 分

#### 一、实验装置

装置示意图见图 1, 详见文献[1].

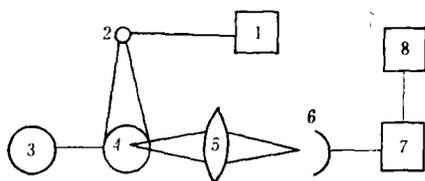


图 1 实验装置示意图

1. 微波发生器 宝应无线电厂.
2. 硒无电极放电灯 (西安冶金地质研究所供给).
3. 氢化物发生器 用  $\phi 28 \times 100$ mm 玻璃管制成, 参阅文献[2].
4. 原子化器  $\phi 7.5 \times 60$ mm 石英管, 外层用镍络丝绕制, 并用石棉绳包裹
5. 透镜 f40mm
6. R166 日盲光电倍增管
7. 同步检波相敏放大器

#### 8. 记录仪

#### 二、试剂

1. 硒标准溶液配制 称取 0.100 克硒置于石英小烧杯中, 加入 10 毫升硝酸(1:1), 在水浴上加热, 直至硒全部溶解, 取下冷却, 用蒸馏水稀释到所需体积, 配制成 1 毫克/毫升的原始溶液, 保存于聚四氟乙烯瓶中备用.

2. 硼氢化钾溶液 0.7% (M/V) 加 1% 氢氧化钠.

3. 盐酸、硝酸、硫酸 超纯试剂.

4. 过氯酸 分析纯.

5. 蒸馏水 二次离子交换.

#### 三、实验条件

微波功率 输入 30W; 反射功率 10W.

调制频率 380 周 反应体积 5 毫升

氮气流量 0.9—1.0 升/分

硼氢化钾加液速度 1.5 毫升/秒, 6 秒钟后加液自动停止.

#### 四、分析步骤

1. 校正曲线绘制 在一系列 50 毫升容量瓶中, 分别加入硒标准液 0.2—2.0 微克, 用 10% 盐酸稀释到刻度, 测定时分别吸取上述溶液 5 毫升于氢化物发生器中, 盖上磨口塞, 通入氮气, 20 秒钟后打开电磁阀, 加入硼氢化钾溶液, 这时反应立即产生, 所得荧光信号

\* 温州天平仪器一厂.