

和硝酸混合酸,用硫酸冒烟,则硒的回收率可达 98% 以上.

5. 分析结果 取某电厂煤灰水及某地区自来水进行分析. 用直接测定和消化处理二种方法,结果列于表 1. 表 1 数据证明煤灰水不含有有机硒化物,因此二种方法所得结果一致. 而试样 B 如用直接法测定,得出的结果偏低,证明有有机硒存在,因此必须经消化处

理.

参 考 文 献

[1] 中国科学院上海冶金研究所, 分析化学, 5, 101 (1977).
 [2] 郭小伟、杨密云分析化学 8 (5) 466 (1980).
 [3] Analytical Methods Committee, Analyst, 104, 778 (1979).

汞 污 染 土 壤 的 鉴 别

杨 国 治 戎 捷

(中国科学院南京土壤研究所)

本文利用土壤中二氧化钛作为内参比元素,计算汞等金属元素的富集系数,从而确定汞污染的范围和程度.

一、供试样品和分析方法

供试土样系发育在近代沉积物上的石灰性轻度盐化潮土,耕层土壤有机质含量为 1.2—2.3%, pH 值 8.0—8.8, 种植作物以水稻小麦为主.

采样地区位于某河流下游,滨海平地,该地设一化工厂,其氯碱车间用汞作电极. 以前有部分汞随废水排入河道,当地的营城和茶淀等生产大队曾引用过含汞的河水灌溉农田,导致土壤汞污染. 以没有引灌含汞河水的杨家泊大队的土壤为对照. 供试样品中汞用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ 消化、冷蒸气原子吸收法测定. Ti、Li、Cr 用 $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$ 溶解, Ti 用变色酸比色法测定, Li、Cr 用火焰原子吸收法测定.

二、结果与讨论

1. 土壤中汞的含量和分布: 在营城、茶淀两个大队各采土壤剖面五个,其含汞量列

入表 5 和表 6. 可见土壤含汞量随着剖面深度的增加而显著下降,至 40—60 厘米土层时,含汞量都在 30ppb 左右,这个数字与作为对照的杨家泊大队耕层土壤含汞量基本一致. 为了进一步阐明土壤中汞的分布特征,我们对两个生产队的土壤含汞量分别进行了一元多方分类数据的方差分析 (F 检验),营城大队的分析结果示于表 1.

表 1 营城大队土壤含汞量的 F 检验

变异来源	差方和	自由度	变 差	F 值
总变异	1.568	19		
剖面间	0.239	4	0.060	2.07
剖面内	0.986	3	0.329	11.34
误 差	0.343	12	0.029	

根据方差分析算得剖面间的 F 值 2.07 小于 F 值表中与自由度 $V_1 = 4$ 、 $V_2 = 12$ 、机率 $P = 0.05$ 相对应的显著临界值 3.26,所以五个剖面间平均含汞量没有显著差别. 算得剖面内 F 值 11.34 大于 F 值表中与自由度 $V_1 = 3$ 、 $V_2 = 12$ 、机率 $P = 0.01$ 相对应的非常显著临界值 5.95,表明剖面内平均含汞量差别极显著. 为进一步查明剖面内各层土

壤平均含汞量差别的显著性又进行了 Q 检验, 结果示于表 2。

表 2 营城大队土壤剖面平均含汞量的 Q 检验

深度 (厘米)	含汞量 (ppm)	Δ: 差量			Δ/δ: 商值		
0—10	0.517	0.494	0.386	-0.021	6.50	5.08	0.28
10—20	0.538	0.515	0.407		6.78	5.36	
20—40	0.131	0.108			1.42		
40—60	0.023						

$$\delta = \sqrt{0.029 \div 5} = 0.076$$

根据 Q 检验算得相邻两个土层的商值 1.42、5.36、0.28, 再与 Q 值表中自由度 $\nu = 12$ 、处理数 $V = 2$ 、机率 $P = 0.05$ 或 $P = 0.01$ 相对应的差别显著临界值 3.08 或差别极显著临界值 4.32 相比较, 可见 1.42 和 0.28 小于对应的差别显著临界值 3.08, 表明 20—40 厘米土层与 40—60 厘米土层平均含汞量虽然有差别, 但是没有达到显著程度, 0—10 厘米土层与 10—20 厘米土层平均含汞量虽然有差别, 算得的相隔一层的两个土层的商值 6.78 和 5.08 大于 Q 值表中自由度 $\nu = 12$ 、处理数 $V = 3$ 、机率 $P = 0.01$ 相对应的极显著临界值 5.05。可见 40—60 厘米与 10—20 厘米土层平均含汞量相比或 20—40 厘米与 0—10 厘米土层平均含汞量相比的差别都非常显著。算得的相隔两层的两个土层的商值 6.50 大于 Q 值表中自由度 $\nu = 12$ 、处理数 $V = 4$ 、机率 $P = 0.01$ 相对应的差别极显著临界值 5.50, 40—60 厘米土层与 0—10 厘米土层平均含汞量相比差别非常显著。

将表 3、表 4 的结果与表 1、表 2 相比, 可以看出茶淀大队土壤剖面中汞的分布特征与营城大队的基本相同。

可以看出茶淀大队土壤剖面中汞的分布特征与营城大队的基本相同。

2. 汞污染土壤的鉴别: 表土中重金属的含量高于母质或底土, 不一定是因污染所造成。例如在土壤形成风化过程中, 母质中相

表 3 茶淀大队土壤含汞量的 F 检验

变异来源	差方和	自由度	变 差	F 值
总变异	0.450	19		
剖面间	0.072	4	0.018	2.57
剖面内	0.289	3	0.096	13.71
误 差	0.089	12	0.007	

表 4 茶淀大队土壤剖面平均含汞量的 Q 检验

深度 (厘米)	含汞量 ppm	Δ: 差量			Δ/δ 商值		
0—10	0.257	0.227	0.157	-0.074	6.14	4.24	2.00
10—20	0.331	0.301	0.231		8.14	6.24	
20—40	0.100	0.070			1.89		
40—60	0.030						

$$\delta = \sqrt{0.007 \div 5} = 0.037$$

对易溶的主要成分 Ca、Mg、K、Na 等元素大量淋失, 导致体积缩小。在土壤剖面上部相对难淋失元素的含量高于母质或底土。如果忽略成土过程中的这种变化, 便可能得出土壤中某些元素含量的增加系由污染造成的错误结论。为此, 需要有一种稳定的元素作为内参比元素, 以便进行某种必要的校正。利用二氧化钛作为内参比元素, 是基于土壤中含钛矿物的高度抗风化性。在 Jackson 和熊毅等^[1]所编制的土壤矿物风化指数表中, 将土壤中含钛的锐钛矿等矿物列为最抗风化的第十三级。另一方面, 土壤中的二氧化钛还具有含量较高、相对不移动、很少外来污染以及测定容易等优点。McNeal^[2]等提出用下面的公式计算土壤中某种元素的富集系数。

即: 富集系数 =

$$\frac{\text{土壤中元素含量} / \text{土壤中二氧化钛含量}}{\text{母质中元素含量} / \text{母质中二氧化钛含量}}$$

以此来鉴别土壤中该元素是否有不正常的浓度增加。富集系数大于 1 表示该元素有外来污染; 富集系数小于 1 表示该元素有淋失趋势; 富集系数等于 1 表示该元素含量没有增加或减少。有人将此法用于检验土壤背景值。

方差分析结果表明, 供试的十个土壤剖

面中 0—10 厘米与 10—20 厘米土层的平均含汞量都没有显著差别。为此,在进一步用富集系数法鉴别土壤污染时,把 10—20 厘米土层排除。从十个剖面 30 个层次的分析结果和富集系数可见,每个剖面各个层次的二氧化钛含量大体相同,而十个剖面之间的二氧化钛含量也比较接近。十个剖面 30 个土层的二氧化钛含量范围较窄,为 0.56—0.70%,平均值为 0.63%,变异系数仅为 0.039,可见当地的近代沉积物上发育的土壤中二氧化钛的含量相当稳定。

十个剖面表土(0—10 厘米)中汞的富集系数低者大于 4,高者在 20 以上,尤其是营城大队土样几乎都在 20 以上。表明这两个大队的表土已普遍受到了汞的污染,而且还有程度上的差别。十个剖面心土(20—40 厘米)中汞的富集系数,除 103、104、206 号剖面为 1 左右外,其余的都在 2 以上,高者接近 10,表明汞的污染程度为表土高于心土,即污染的汞主要累积在表土。

尽管方差分析证明营城大队土壤铬的平均含量和茶淀大队土壤中锂的平均含量在剖面不同层次间也有极显著差别,但是,十个剖

面表土和心土中 Li、Cr 的富集系数都在 1 左右,而且以低于 1 的居多,这与汞的情况完全不同,表明两个生产大队的土壤仅受到汞的污染,而没有受到 Li 和 Cr 的污染,这与当地污染源的存在情况也相吻合。

三、结 论

1. 方差分析证明,汞在两个生产大队土壤剖面中的平均含量都有极显著差别,而铬和锂分别在一个生产大队土壤剖面中的平均含量有极显著差别。

2. 用二氧化钛富集系数法鉴别出营城大队和茶淀大队仅受到汞的污染,没有受到铬和锂的污染。

3. 二氧化钛富集系数法可用于鉴别近代沉积物发育的土壤是否受到金属元素的污染。

参 考 文 献

[1] Jackson, M. L., Hseung, Y. et al., *Soil Sci Soc. Am. Proc.*, **16**, 3—6 (1952).
 [2] McNeal, J. M. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **38**, 1759—1784 (1974).



(上接第 83 页)

线和/或分子吸收-时间曲线。阳离子对分子吸收的影响可以归类为:碱金属增加一卤化物的吸收信号;碱土金属使一卤化物出现第二个峰或使其出峰时间滞后;过渡金属离子减少或消除氧化物引起的背景吸收信号。

以螯合树脂悬浮液的方法进样的优点在于不需要干燥和称重树脂,也不需要淋洗树脂。Isozaki 等在含有低于 1.05 微克铜的 250 毫升溶液中,加入 0.1 克小于 400 目的树脂,搅拌 20 分钟,用膜过滤后,树脂用水洗涤后再加入 5 毫升水,制成螯合树脂悬浮液,然后进样 10 微升进行测定铜。

Sugimura 等应用大网状树脂分离富集以

后石墨炉原子吸收研究海水中痕量金属的化学形态。结果证明,表面海水中 70% 的铁、钴、铜和镉以金属有机物的形式存在,铝、钒、锰、镍、锌、钼、银和铀的金属有机物的含量低于 40%,而且都以大分子的形式存在,其分子量介于 1×10^3 — 3×10^4 。

参 考 文 献

[1] Abstracts of the 9th International Conference on Atomic Spectroscopy and XXII Colloquium Spectroscopicum Internationale, September 4—8, 1981. Tokyo. The Japan Society for Analytical Chemistry.