

图9 MnO₂ 对 Cr(III) 的氧化作用

T = 20°C, C_{Cr(III)} = 100ppb.

曲线: I. MnO₂ 加入量为 100 mg/l, pH=7.0,
 II. MnO₂ 加入量为 20 mg/l, pH = 7.0,
 III. MnO₂ 加入量为 20 mg/l, pH = 4.5,

在酸性及中性溶液中对 Cr(III) 的氧化速度相近。

三、结 语

研究表明, 土壤水介质中的铬形态在一定的氧化还原条件下是可以相互转化的。水中溶解氧对 Cr(III) 有一定的氧化作用, MnO₂ 对 Cr(III) 有较强的氧化作用。而土壤水介质中的几种主要还原物质如 Fe²⁺、S²⁻ 等在厌氧的条件下对 Cr(VI) 都有较强的还原作用。Fe²⁺ 的还原能力随 pH 升高而增强。腐殖酸及 Mn²⁺ 在酸性溶液中对 Cr(VI) 有还原作用。含巯基的氨基酸对 Cr(VI) 有较强的还原作用, 而不含巯基的氨基酸对 Cr(VI) 未显示出还原作用。

本工作以单因子方法模拟研究了环境中常见的各种氧化还原物质对土壤溶液中铬存在形态的影响及造成价态转化的规律。在此基础上, 为进一步研究土壤和水体氧化还原复杂体系中铬的存在形态及转化机制, 制定铬的环境标准和防治铬污染提供科学依据。

参 考 文 献

[1] G. R. M. Wageningen, Comparative Studies of Food and Environmental Contamination p. 315, (1974).
 [2] Turner, M. A., Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 35, 755, (1971).
 [3] R. J. Bartlett and J. M. Kimble, J. Environmental Quality, 5(4), 379, (1976).
 [4] Kiehmmond Bartlett and Bruce James, J. Environmental Quality, 8(1), 31, (1979).
 [5] R. A. Griffin, Anna K. Au and Frost, J. Environmental Science and Health, A12(8), 431, (1977).
 [6] 杨国治, 环境质量 1, 46, (1980).
 [7] A. D. Shendrikar and P. W. West, Anal. Chim. Acta, 72(1), 91, (1974).
 [8] 王立军、章申, 环境科学 1, 15 (1981).
 [9] 王立军、章申, 环境科学 2, 4 (1981).
 [10] 王献科, 化学通报 3, 37 (1979).
 [11] 保学明、于天仁, 土壤学报 15 (1) 13 (1978).
 [12] 保学明、刘志光、于天仁, 土壤学报 15 (2) 174 (1978).
 [13] 中国科学院南京土壤所主编, 中国土壤 346, 第一版, 科学出版社, 1978.
 [14] Dorid, C. Schroeder and G. Fredlee, Water Air and Soil Pollution, 4(3/4). 355, (1975).

用 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究巯基棉对于水溶液中 CH₃Hg⁺ 和 Hg²⁺ 的吸附机理

王当憨 刘世宏 赵良仲

冯福建

(中国科学院化学研究所)

(中国科学院地理研究所)

巯基棉作为一种富集环境水样中微量 CH₃Hg⁺ 和 Hg²⁺ 的吸附剂, 首先由 Nishi 等^[1-3] 提出, 随后相继在气相色谱^[4] 和冷原子吸收

法^[5-7] 中采用。但其吸附机理, 在文献中通常是以理论上进行推测, 本文用 XPS 对其进行专门研究。

实 验 部 分

一、仪器

英国 KRATOSSES-300 型电子能谱仪,以 $MgK\alpha_{1,2}$ X 射线 (1254eV) 为激发源,测定功率 60 瓦 (15KV \times 4mA)、压力 2×10^{-7} 托、扫描宽度 12.5eV、扫描速度 0.05eV/sec、时间常数 0.3 秒、狭缝宽度 2 毫米。

二、巯基棉样品的制备

1. 巯基棉

称取 10 克脱脂棉,浸入 50 毫升硫代乙醇酸、35 毫升乙酸酐、16 毫升乙酸 (36%) 和 0.15 毫升硫酸的混合溶液中,在 35°C 烘箱中密闭放置四天后取出,用蒸馏水洗至中性,挤去水分后摊在玻璃皿上,再于 35°C 下烘干,贮于棕色瓶中备用。

巯基含量测定

取 0.2 克巯基棉,浸入 25 毫升 0.1N 硝酸银溶液中,振荡 1 小时后用 NH_4CNS 滴定至血红色,以硫酸亚铁铵作指示剂,结果其含量为 1.98%。

2. 饱和吸附 CH_3Hg^+ 的巯基棉样品

准确称取 0.2 克巯基棉,浸入 50 毫升 1 毫克/毫升 CH_3Hg^+ 溶液中,振荡 2 小时后取出,用蒸馏水洗至中性,挤去水分后用吹风机吹干,贮于棕色瓶中备用。

3. 饱和吸附 Hg^{2+} 的巯基棉样品

其制备过程同 (2)。

三、测定步骤

将经过处理的各种样品分别粘在双面胶带的一面,另一面粘在样品托上,用快速进样杆送入仪器的分析室。在室温下分别测定样品的 S_{2p} 和 Hg_{4f} 谱线,并以样品的 C_{1s} 谱线为内标,其结合能定为 285eV,测定误差为 $\pm 0.2-0.3eV$ 。

结 果 和 讨 论

从各种样品中测定的 S_{2p} 结果见图 1。其中 (1) 为脱脂棉,无任何特征峰,表明脱脂棉中无硫的杂质; (2) 为巯基棉,仅在 163.8eV 有一个峰,其半峰宽约为 3eV,表明巯基棉中含有硫原子。将 (2) 与标准样半胱氨酸的谱线 (6) 相比,二者的位置完全符合。这说明巯基棉中硫原子的状态与半胱氨酸中的相同,确以巯基形式存在。(3) 为饱和吸附 CH_3Hg^+ 的巯基棉样品,其峰位置与 (2) 相比,约有 0.5eV 的位移,且峰的强度有所降低。将样品 (3) 用 2N 盐酸洗二次后谱线为 (4)。可以看出, (4) 与 (2) 相同,表明吸附在巯基棉上的 CH_3Hg^+ 已被盐酸洗脱 (并参见图 2(3)), 又恢复为纯巯基棉。由此可见, (3) 中峰位置的漂移,显然是由于吸附在巯基棉上的 CH_3Hg^+ 对硫原子影响的结果; 其

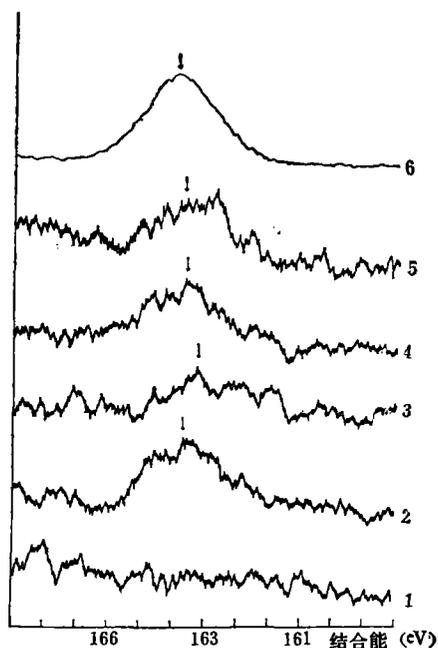


图 1 S_{2p} 的 XPS 谱图

(1)——脱脂棉 (2)——巯基棉 (3)——饱和吸附 CH_3Hg^+ 的巯基棉样品 (4)——用 2N 盐酸洗 (3) 二次 (5)——饱和吸附 Hg^{2+} 的巯基棉样品 (6)——标准样半胱氨酸从 (1)——(5) 测定计数率为 3×10^2 , (6) 为 3×10^3

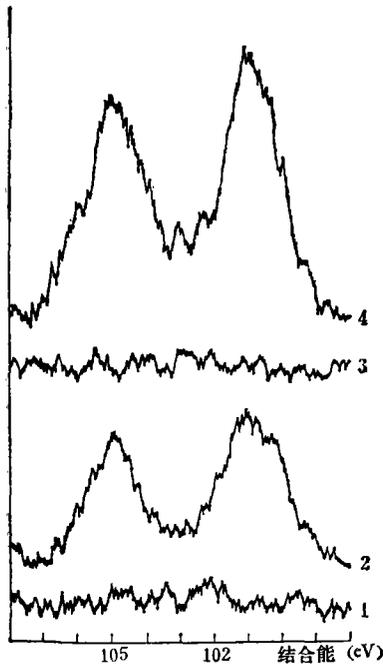


图 2 Hg_{4f} 的 XPS 谱图

(1)——巯基棉 (2)——饱和吸附 CH₃Hg⁺ 的巯基棉样品 (3)——用 2N 盐酸洗 (2) 二次 (4)——标准样氯化甲基汞从 (1)~(4) 测定计数率为 3×10⁴

峰强度的降低可能是巯基吸附 CH₃Hg⁺ 后, 一部分硫原子受到遮蔽障碍了 X 射线对其直接激发或产生了更大的电子散射效应所致. 饱和吸附 Hg²⁺ 的巯基棉样品的谱线 (5) 却与 (2) 无多大差别. 这说明 CH₃Hg⁺ 和 Hg²⁺ 被巯基棉吸附后所形成的键对巯基硫的影响有差异(见后面讨论). 此外, 图中从 (2) 到 (5) 结果清楚地表明, 在各种样品中硫原子总是以巯基形式存在, 排除了其它形式的可能性^[8].

在图 2 中, (1) 为巯基棉的 Hg_{4f} 谱线, 无特征峰, 说明巯基棉中无汞的杂质; (2) 为饱和吸附 CH₃Hg⁺ 的巯基棉样品, 有两个尖锐的峰, 其中主峰 Hg_{4f_{7/2}} 的结合能为 101eV. 将样品 (2) 用 2N 盐酸洗二次后谱线为 (3), 并与图 1(4) 相对应, 无任何特征峰, 证明样品中的汞原子已被盐酸洗脱. (4) 为标准样氯化甲基汞的谱线, 其特征峰与 (2) 相同, 表明吸附在巯基棉上的汞原子, 其价态与氯化

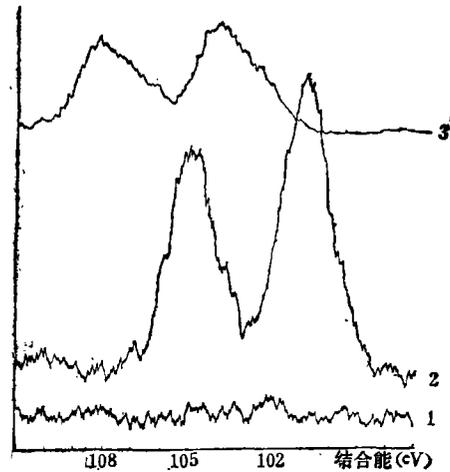
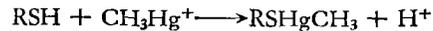


图 3 Hg_{4f} 的 XPS 谱图

(1)——巯基棉 (2)——饱和吸附 Hg²⁺ 的巯基棉样品 (3)——标准样氯化汞

(1) 和 (2) 的测定计数率为 3×10³, (3) 为 1×10³

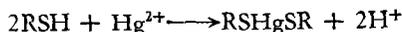
甲基汞的相同, 即是说, 吸附在巯基上的是 CH₃Hg⁺. 另外, 在测定 Hg_{4f} 谱线的同时, 均相对应地测定了 Cl_{2p} 的谱线. 在 (1)、(2) 和 (3) 三个样品中均未发现任何 Cl_{2p} 的特征峰, 说明当 CH₃Hg⁺ 被巯基棉吸附的同时, 氯亦与巯基氢结合生成氯化氢并进入溶液中. 因此, 巯基棉对 CH₃Hg⁺ 的吸附机理应为:



这一结论与文献 [3] 和 [6] 中的理论推测一致.

图 3 中的 (1) 为巯基棉, 无任何 Hg_{4f} 的特征峰; (2) 为饱和吸附 Hg²⁺ 的巯基棉样品, 十分清晰地出现了二个峰, 其主峰 Hg_{4f_{7/2}} 的结合能为 100.8eV, 与图 2(2) 相同, 说明 Hg²⁺ 亦被巯基棉吸附. 再者, 在 (2) 中相对应的 Cl_{2p} 谱线上虽有一个小峰包, 但如将样品浸泡在蒸馏水中二十小时后取出, 在浸泡液中加入几滴硝酸银溶液, 立即产生氯化银白色沉淀. 这说明小峰包是由残留在样品中的氯离子所贡献, 而并非由样品本身组成中的氯原子所引起, 消除了以 [HgCl]⁺ 形式被吸附在巯基棉上的可能性, 证明其只能以 Hg²⁺ 的形式与巯基结合. 因此, 巯基棉对

Hg²⁺ 的吸附机理应为:



此结论亦与文献 [3] 和 [6] 中的看法一致。此外,在此吸附过程中,一个无机汞原子与二个硫原子相连,形成一种较强的“桥键”,而甲基汞原子则仅与一个硫原子成键,故键能较弱。这与在实验中观察到的吸附在巯基棉上的 CH₃Hg⁺ 可用 2N 盐酸洗脱,而 Hg²⁺ 不能被洗脱的事实相符。

图 3(3) 是标准样氯化汞的谱线,亦有二个峰,但其主峰 Hg_{417/2} 的结合能则为 104eV,比 (2) 中相对应峰的结合能高达 3eV,可见吸附在巯基棉上的无机汞原子的状态已与原

来的氯化汞不同。前者与二个硫原子,而后者与二个氯原子相连,由于氯的电负性较高,使其对汞有较高的结合能。

参 考 文 献

- [1] Nishi. S, et al, *Intern. Symp. on Identification and Measurement of Enviromental Pollulants*, Campbell Printing, Offawa, Canada, p202 (1971)
- [2] 西·末雄等 分析化学(日), 19, 1646(1970)
- [3] 西·末雄等 化学工业(日), 23, 93(1972)
- [4] 王书海 环境科学 4, 36(1979)
- [5] 俞穆清等 环境科学 5, 46(1979)
- [6] 俞穆清等 环境科学 4, 10(1980)
- [7] 吴敦虎等 分析化学 9, 59(1981)
- [8] 吉田久良等 工业用水(日), 191 号, 15(1974)

南京地区卫星可见光 (0.4—0.76μm) 波段 大气衰减的观测研究

蒋龙海 王庆安 谢国樑 桑秉兰 莫天麟

(南京大学气象系)

由于多光谱遥感探测在地球科学的研究中日益重要,特别是在海洋卫星、陆地卫星中应用更广泛,为此,我们于 1980 年秋季在南京和黄山光明顶(海拔 1840 米),对地球资源卫星或气象卫星常用的可见光波区在大气中的衰减做了观测分析。所选波段系卫星常用的有关波段。

一、仪 器 设 备

实验所用的分光观测装置由相对日射表、窄带干涉滤光片、直流复射式检流计和精

密电阻箱组成。相对日射表热堆电流输出与辐射强度有较好的线性关系,且灵敏度不随辐射的波长而变,但其灵敏度较低,在一般情况下对小于 0.27×10^{-2} 卡/厘米²·分的辐射变化无法分辨。为此,改用 AC 15/1 型直流复射式检流计 (3×10^{-4} μA/分度) 测量。十二块滤光片的中心波长及光谱特性见表 1。

在南京市中心(海拔 16 米)观测了 33 个半天,在黄山气象站观测了两个半天。12 个滤光片循环一次约 12 分钟左右,每天每个片子的观测次数达 20 次以上。

表 1 窄带干涉滤光片光谱特性

片 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
中心波长(Å)	4025	4240	4970	5240	5310	5360	5470	5570	5930	6340	6460	7550
带宽(Å)	95	135	100	140	125	150	130	150	150	135	140	140
透过率(%)	48	48	54	36	30	33	32	37	31	33	30	32