

引起小鼠恶性肿瘤,生产的厂家停止出售并收回存货。据报道,美国每年由于棉铃虫、夜蛾毛虫危害造成棉花损失估计达 1 亿 1 千 3 百万美元。为了在棉区防治毁灭性的棉铃虫的需要,美国环保局批准杀虫脒重新使用,并且在 1972 年联邦农药法规的基础上对杀虫脒作出新的规定(参见 *International Pest Control* 4 卷 1978 年 7—8 月号)。(1) 杀虫脒只能在棉花上使用,不能在水果、干果(如胡桃)和蔬菜上使用。(2) 只能用飞机喷洒杀虫脒药液,机务人员必须经过安全使用杀虫脒的训练并须持有施药许可证。施药和清洗容器人员必须戴防毒面具和穿防护服。不穿防护服的人员应在施药一天后才能进入田间。(3) 施药量比过去减少一半。过去每英亩施 1 品脱(约 90 毫升/亩以上),现改为 1/4—

1/2 品脱(22.5—45 毫升/亩)。(4) 杀虫脒只能用密封的喷药机具喷洒,避免施药人员直接接触,把飞溅的药液减少到最低限度。

杀虫脒是否能在 1—2 个生长季节内安全使用仍在继续观察。美国环保局正在对其引起小鼠致癌威胁的研究及对人体健康和环境效应的研究等方面作出新的评价。

我国农牧渔业部和卫生部已颁发了《农药安全使用规定》,特别对杀虫脒要控制使用。杀虫脒可用于防治棉花红蜘蛛、水稻螟虫等。在水稻整个生长期,只准使用一次,每亩用 25% 水剂 0.2 斤,距收割期不得少于 40 天,每亩用 0.4 斤,不得少于 70 天。禁止在其他粮食、油料、水果、蔬菜等作物上使用。这是根据杀虫脒毒性的国内外研究结果而作出的必要规定。(参考文献从略)

用涂钨碳管无火焰原子吸收法测定痕量锡

邹时复 于秀兰 梁秀凤

(山东大学化学系)

碳管涂钨或钼、钛、镉等元素使预先形成一层碳化物,然后用以测定铍、钨等易于形成顽固碳化物的元素,此类报道较多^[1-6]。我们利用涂钨碳管测定锡,灵敏度为 0.055ng,是已报道的无火焰法中^[6-7]较灵敏的一种。本文介绍的方法适用于废水及罐头食品中痕量锡的测定。

实 验

1. 仪器

原子吸收分光光度计 日本日立 170-50 型。石墨炉 GA-2 型。记录仪 QD-15 型。碳管由光谱纯电极(上海碳素厂)自行加工制成。形状大小如图 1。

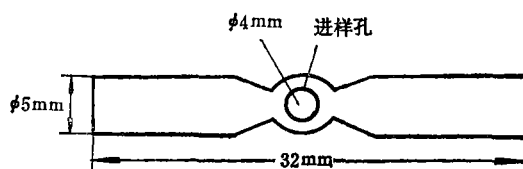


图 1 碳管的形状与大小

2. 试剂

锡标准溶液 (1) 贮备标准液 0.1000 克金属锡(光谱纯)溶于 5 毫升浓盐酸,稀释至 100 毫升,浓度为 1 毫克/毫升。(2) 使用标准液由贮备标准液逐级稀释而成。浓度在 10 微克/毫升或更稀时,则在临用时配制。使用标准液含游离酸(盐酸或硫酸)约为 0.1 当量浓度。其他试剂为分析纯或优级纯。

3. 碳管涂钨

碳管安装合适后,注入钨酸铵溶液(12毫克/毫升)50微升或适量,加热使形成一层碳化物。加热条件见下节,唯原子化为240安,10秒。分次小量积累涂钨与一次涂足,效果相同。图2说明涂钨量200—1200微克,测锡的信号基本稳定。涂钨量在400微克以

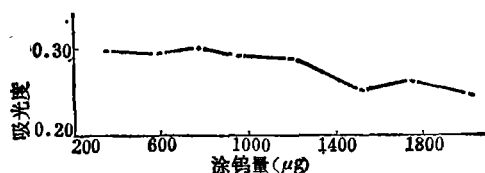


图2 碳管涂钨量对信号的影响
(锡固定为8ng)

下,多次使用后,信号稍有下降。为保证多次使用的稳定性,我们选择了一次涂钨800微克。

4. 测量条件

钨空心阴极灯,分析波长224.6毫微米,灯电流10毫安,氘灯背景校正,鞘气用氮,流量1.4升/分。分步加热原子化:干燥26安,15秒;灰化70A,18秒;原子化230安,13秒;净化约270安,3秒。原子化温度约2600℃,量程扩展为1,记录仪满量程5毫伏,进样量10微升。

结果与讨论

1. 测量相同量的锡,涂钨前后信号的比较见图3。涂后吸光度较涂前高6.3倍。

2. 试液中游离酸的种类及浓度对测定结果影响甚大,我们用盐酸、硫酸、硝酸、磷酸配制成四种标准溶液(Sn 4毫微克/10微升)进行了比较,结果见表1。其中磷酸溶液同时含约0.1当量盐酸。表1表明试液含0.05—0.1当量浓度盐酸或硫酸时,均适于使用,但以当量浓度为0.1时效果更好。硝酸有负干扰,而且比较严重。如分析经硝酸消化的有机物时,需将它除去。磷酸的干扰更严重。

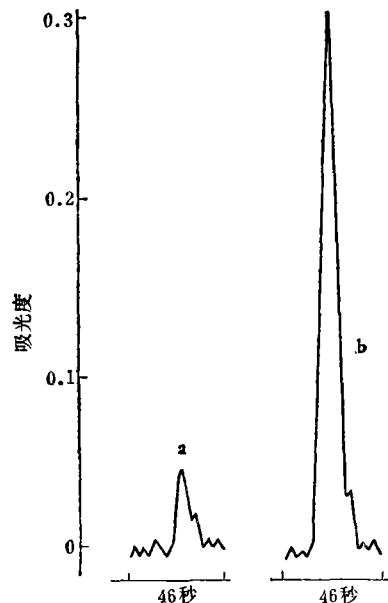


图3 涂钨前后信号比较 (Sn8ng/10μl)

表1 不同酸对锡吸光度的影响 (Sn4ng/10μl)

吸光度 酸	浓度	0.05N	0.10N	0.50N	1.0N
HCl		0.145	0.173	0.101	0.112
H ₂ SO ₄		0.145	0.153	0.108	0.101
HNO ₃		0.069	0.076	0.060	0.062
H ₃ PO ₄		0.020	0.022	—	—

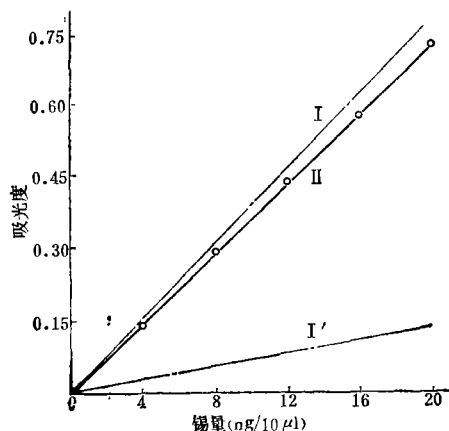


图4 标准曲线

I 盐酸锡溶液标准曲线 II 硫酸锡溶液标准曲线
I' 未涂钨时的标准曲线(与I同为一支碳管)

应避免它的存在。

3. 由盐酸、硫酸所制锡标准溶液的标准曲线见图 4。两者有微小的差异,这可能与我们的碳管尺寸不严格有关。

4. 我们试验了表 2 中所列的 8 个离子以及 PO_4^{3-} , 它们单独存在时, (含量同表 2), 对锡吸光度的影响, 其相对误差大于 10% 的, 如表中星号所示。干扰较严重的为铁与铝 (括号内标明相对误差)。含铁量低时, 干扰

大, 高时反而减少, 其原因尚待研究。 PO_4^{3-} 含量为 10 微克/10 微升时, 锡的吸光度下降 13%。

为了考察上述干扰离子共存时对测定锡的影响, 我们按表 2 的组成配制了三份人工合成水样, 进行了测定。标准曲线法所得结果出人意外地与配制值十分相符, 1 号回收率为 100%, 2、3 号亦较预期的好, 我们估计可能是正负干扰互相抵销的缘故。

表 2 人工合成水样的测定结果 (量程扩展 $\times 3$)

编号	组 成 (ng/10 μ l)									锡的吸光度	回收率
	Sn ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺		
0	1.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0.058	
1	1.6	100	10	100	10	1*(31%)	1*(-11%)	1	1	0.058	100%
2	1.6	650	100	670	110	5*(12%)	10*(-19%)	10	10	0.065	112%
3	1.6	3000*	500*	3000*	550*	500	500*(-38%)	500*	500*	0.053	91.4%

5. 用本法对某农药厂 (内有二碘丁基锡车间) 的废水进行分析, 废水 pH 为 5.4, 经离心分离, 沉淀, 消化, 加盐酸酸化, 浓缩至原体积的 1/5, 进行测定。结果如表 3。

表 3 某农药厂废水分析结果*

溶液部分 (Sn μ g/l)	沉淀部分 (Sn μ g/l)	总含锡量 (Sn μ g/l)
7.2	62.8	70.0
7.4	56.6	64.0
6.8	60.6	67.4
7.5	58.6	66.1
7.0	62.7	69.7
平 均		67.4

* 五次平均结果。

6. 我们选择装柠檬汁与午餐肉的铁罐各一种, 用硫酸与硝酸常法消化, 除去硝酸后, 稀释, 进行分析。为了考察消化过程中有无锡的损失, 在上述试样消化前加入已知量的锡进行对照, 结果见表 4。由表 4 可见消化过程中锡未损失。

表 4 罐头食品分析结果

名称	编号	加入标准锡 (ppm)	锡测得值 (ppm)	说 明
柠 檬 汁	1	0	110	
	2	0	118	平均 114ppm
	3	250	374	回收率 102%*
	4	250	360	回收率 98.4%*
午 餐 肉	1	0	未检出	
	2	0	未检出	
	3	66.7	70.3	回收率 105%
	4	66.7	62.2	回收率 93.2%

* 减去平均值后计得。

参 考 文 献

- [1] Runnels, T. H. et al., *Analyt. Chem.*, 47(8), 1258(1975).
- [2] Ortner, H. M., Lassner, E., *Microchim. Acta*, 7, 41(1977).
- [3] Robbins, W. K., et al., *Analyt. Chem.*, 47(13), 2095(1975).
- [4] Cioni, R., et al., *Analyt. Chim. Acta*, 82, 415

(1976).

[5] Ortnier, H. M., Kantusher, E., *Talanta*, 22 (7), 581(1975).[6] Hocguenet, P., Labeyrie, N., *Analysis*, 3(9),

505(1975).

[7] Ratcliffe, D. B., et al., *Analyt. Chim. Acta*, 75, 457(1975).

示波极谱法测定湖泊水生植物体中微量锌

戴 全 裕

(中国科学院南京地理研究所)

锌是植物生长的必需元素。水生植物体中,一般含锌量为 10^{-5} 。缺乏锌可直接影响植物生长激素的形成和抗病能力。但是锌又属污染元素,超过一定含量,对人和其他生物造成危害。测定水生植物体中微量锌,可以直接或间接了解周围环境中锌污染的程度。目前测定植物体中微量锌有原子吸收法、比色法和经典极谱法^[1-4]。原子吸收法虽灵敏、快速,但还不能普及,比色法需要萃取浓缩,手续较繁,经典极谱法灵敏度不高,已很少应用。本文提出以氨性氯化铵溶液作底液,用示波极谱法测定湖泊水生植物体中微量锌,有较高的灵敏度。试验证明:样品经湿法消化,锌无损失,较干法灰化省时间。本法适合水生植物体中微量锌的大批样品分析。实验方法简述如下:

一、仪器与试剂

仪器: JP-1A 示波极谱仪; 参比电极为银片电极。

试剂(1) 氨性氯化铵溶液: 称取分析纯氯化铵 160 克,溶于 700 毫升浓氨水中,再用蒸馏水稀释至 1000 毫升;(2) 20% 亚硫酸钠溶液;(3) 0.5% 明胶溶液;(4) 三酸混合液(硝酸:硫酸:高氯酸 = 10:1:4);(5) 锌的标准溶液: 1 毫升 = 5 微克锌。

二、锌的浓度与峰电流的关系

分取 0, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0,

50.0 微克锌标准液于 25 毫升比色管中,加入氨性氯化铵底液 6.5 毫升, 20% 亚硫酸钠溶液 1.5 毫升, 0.5% 明胶溶液 1 毫升,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。放置 20 分钟后,在起始电位 -1.10 伏处进行示波极谱常规扫描。

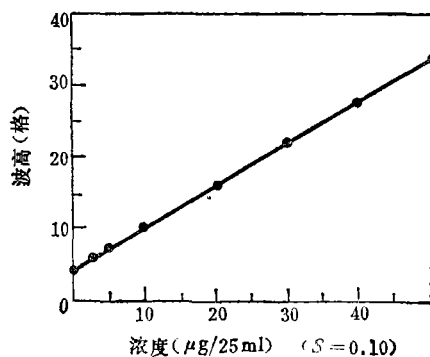


图 1 锌浓度和峰电流关系

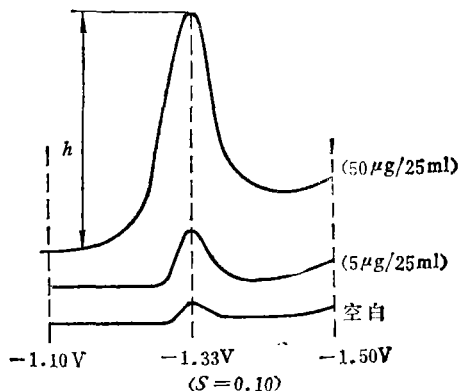


图 2 锌的阴极还原电流曲线