

表 3 四种覆盖剂的比较

覆 盖 剂			砂	FeS	无汞底泥	RSH
用 量			3cm 厚	1mm FeS + 1cm 砂	5cm 厚	28.6mg/dm ²
底泥汞含量 (ppm)			685	685	75	395
缸水	覆盖时间		30天	30天	30天	26天
	汞浓度 (ppb)	无覆盖	1.40	1.4	0.30	2.27
		覆 盖	0.32	0.24	0.00	0.08
	覆盖效率*(%)		77.1	82.9	100	96.5
鱼	覆盖时间		30天	30天	—	5.5天
	汞浓度 (ppm)	无覆盖	4.4	4.4	—	2.05
		覆 盖	2.8	0.4	—	0.44
	覆盖效率*(%)		36.4	90.9	—	90.5
毒 性			无	无	无	有
稳 定 性			稳 定	部分水解	稳 定	稳 定
来源及经济			外 运	化工产品, 须磨细	现场可取	化工产品, 贵

* 覆盖效率 = $(C_{\text{无覆盖}} - C_{\text{覆盖}}) \times 100\% \div C_{\text{无覆盖}}$

C——水或鱼中汞浓度

结 论

四种覆盖剂在最佳用量条件下, 它们的覆盖效率、毒性以及稳定性列于表 3。通过本研究工作, 可以得出下面结论:

1. 适量的覆盖剂能有效地控制汞从含汞

底泥向水层释放。无论是作为吸附剂的砂泥, 还是作为络合剂的 FeS, RSH 都能有效地降低水、鱼中的汞含量, 效率约 70—90%。并且能抑制底泥中有机污染物的释放。

2. 5 厘米厚的无汞河泥是比较经济有效的覆盖层。

热解 2-氨基吡啶硫酸盐法测定 大气颗粒物中的硫酸盐

沈 济 殷兴军 宋文质 苏维瀚

(中国科学院环境化学研究所)

大气中的二氧化硫可经过多种途径氧化成二次污染物——硫酸雾、硫酸盐。后者造成的污染比前者要严重得多。因此, 分析测定大气颗粒物中的硫酸盐对研究空气污染是

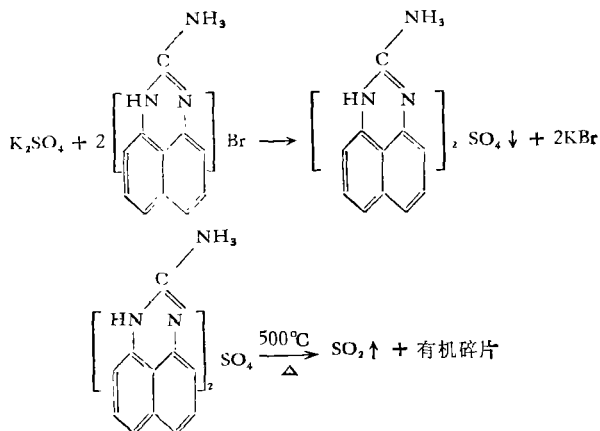
很重要的。

自从 W. I. Stephen 用 2-氨基吡啶氢溴酸盐作硫酸根的比浊试剂以来^[1], 受到许多分析工作者的重视, 认为是目前最佳的测定硫

酸根的试剂,改进了的合成方法^[2,3]提高了测定水溶液中硫酸根的灵敏度和精密密度^[4-12]. 2-氨基吡啶氢溴酸盐在水溶液中和硫酸根作

程式为:

用,生成难溶的 2-氨基吡啶硫酸盐. 反应方



可以测定大气中的硫酸雾和总硫酸盐^[13,14].

实 验 部 分

一、试剂

1. 标准硫酸钾溶液: 用分析纯硫酸钾配制成含硫酸根 1.00 毫克/毫升的标准水溶液. 用硫酸钡重量法标定, 两者相差 0.3%. 使用时用 1:2 乙醇水溶液稀释至 20 微克/毫升.

2. 2-氨基吡啶氢溴酸盐: 用北京试剂厂生产的 1, 8-二氨基萘在乙醇水溶液中重结晶, 并用活性炭脱色得到白色针晶. 在苯溶液中和溴化氰作用生成 2-氨基吡啶氢溴酸盐, 在水及甲醇中重结晶两次. 使用时用 1:2 乙醇水溶液配成 0.5% 的溶液.

3. 其余化学试剂均为分析纯, 水为三次蒸馏水.

二、热解设备

热解器由石英制作 (见图 1), 放在 RJK-1-8 管式电炉中. 高纯氮经硅胶、烧碱石灰和分子筛组成的净化器送入热解器.

三、操作步骤

用 KB-120 型空气采样泵将大气颗粒物收集在玻璃纤维膜上. 用打孔器切取膜样放在 ϕ 0.02 钢丝编织的网上, 加入 0.2 毫升 0.5% 的 2-氨基吡啶溶液, 置于红外灯下烘

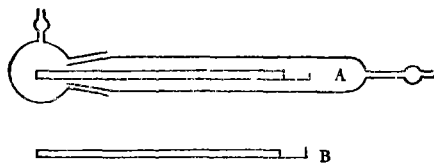


图 1 石英热解器

烤. 至近干时加数滴乙醇水溶液继续烘烤. 重复以上步骤两次, 最后烘干. 在做工作曲线时可用未取过样的玻璃纤维膜放在钢丝网上, 加入一定量的标准硫酸钾溶液, 其余操作相同.

将已烘干的膜放在石英勺 A 内, 推入恒温 600°C 的反应器内热解, 以 450 毫升/分钟的氮气将热解生成的二氧化硫带入盛有 5 毫升四氯汞钠的吸收管中. 五分钟后取下吸收瓶换上另一个吸收瓶, 取出 A 勺, 将另一个样品放在 B 勺内推入反应器热解. 吸收的二氧化硫用副玫瑰苯胺法分析.

结 果 与 讨 论

1. 膜的筛选

我们筛选了 13 种膜 (见表 1), 由于本底值过高或其它原因, 没有一种膜能直接满足

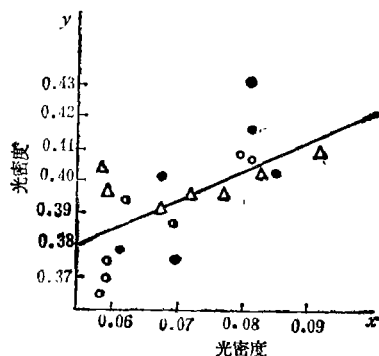
表 1 滤膜筛选

滤 膜 名 称	空白实验光密度	说 明
北京定性滤纸	0.330; 0.580; 0.631	本身热解, 背景值高
新华定量滤纸	0.122; 0.141	同上
388 进口滤纸	0.600; 0.244; 0.380	同上
新华滤纸	0.662	同上
醋酸纤维素膜		热解前燃烧
含氮高分子滤膜	0.119; 0.103; 0.083	本身热解, 放出氯化氢改变吸收液 pH, 背景值高
含氮高分子滤布	0.159	同上
日本 Millipor	0.245; 0.273; 0.269	背景值高, 波动大
4 [#] 号玻璃纤维膜	0.283; 0.384; 0.297	同上
超细玻璃纤维膜	0.204; 0.215; 0.234	同上
日本 GB-100R	0.153; 0.213; 0.144	同上
日本东洋玻璃纤维膜	0.477; 0.538; 0.579	同上
西德玻璃纤维膜	1.12; 1.14; 1.03	同上
处理 49 号玻璃纤维膜	0.070; 0.068; 0.081	背景值高, 波动稍大
处理超细玻璃纤维膜	0.037; 0.042; 0.038	背景值低, 波动小

热解法测量硫酸盐的要求。上海红光造纸厂生产的 49 号玻璃纤维膜和超细玻璃纤维膜经灼烧、酸泡、水洗至中性、烘干等处理后能满足本实验的要求。

处理后的玻璃纤维膜仍残留一定量的硫酸盐, 影响所测数据的准确度。加入 9 微克硫酸盐测量的光密度及其背景值如图 2 所示。协方差分析证明在置信水平 0.99 时, 背景值对硫酸盐测量值的影响显著。因此, 能找到背景值低、波动又小的膜或处理方法是用 2-氨基吡啶热解法测定大气颗粒物中硫酸盐的关键。

2. 超细玻璃纤维膜的背景值和精密度 超细玻璃滤膜空白精密度和加入 9 微克

图 2 背景值光密度 x 和测量值光密度 y 的关系

硫酸根的精密度实验结果列于表 2。超细玻璃纤维膜背景值低, $\bar{x} = 0.044$, 波动幅度小, $\sigma_{n-1} = 0.0049$, 最低检测限为 0.40 微克, 测量 9 微克硫酸盐相对标准偏差 $\pm 4.9\%$ 。

3. 超细玻璃纤维膜的工作曲线

用超细玻璃纤维膜作工作曲线 (见图 3)。34 对数据一元回归分析得:

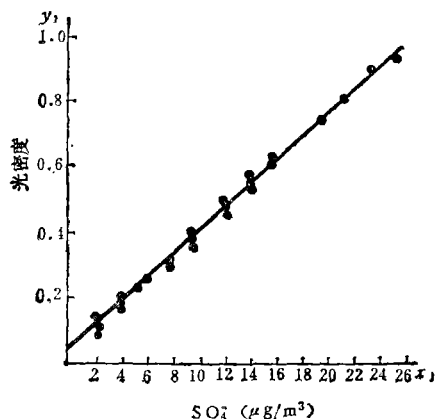


图 3 超细玻璃纤维膜的工作曲线

$$y_1 = -1.24 + 27.9x_1$$

x_1 为光密度, y_1 为硫酸盐量 (微克), 相关系数 $r_1 = 0.997$ 。

4. 大气环境样品的分析

表 2 超细玻璃纤维膜的精密密度

空白实验的精密密度				9 微克硫酸根实验的精密密度			
编号	光密度	编号	光密度	编号	光密度	编号	光密度
1	0.037	14	0.045	1	0.400	14	0.364
2	0.038	15	0.046	2	0.386	15	0.341
3	0.040	16	0.054	3	0.385	16	0.358
4	0.036	17	0.054	4	0.371	17	0.356
5	0.038	18	0.048	5	0.394	18	0.342
6	0.036	19	0.048	6	0.375	19	0.374
7	0.045	20	0.044	7	0.386	20	0.380
8	0.045	21	0.041	8	0.340	21	0.357
9	0.043	22	0.041	9	0.349	22	0.382
10	0.042	23	0.043	10	0.373	23	0.354
11	0.042	24	0.042	11	0.349	24	0.368
12	0.048	25	0.043	12	0.340	25	0.376
13	0.054	26	0.047	13	0.374	26	0.390
平均 0.044				0.368			
标准偏差 0.0049				0.0178			
相对标准偏差 11.2%				4.9%			

用超细玻璃纤维膜、 $\phi 60$ 的采样头采集三个样品,测得 11 个数据(表 3),平均值为 12.8 微克/米³,相对标准偏差 5.5%。用 $\phi 40$ 的采样头平行采取两个样品,测得 4 个数据,平均值为 13.4 微克/米³,相对标准偏差

表 3 测定大气环境样品的精密密度(微克/米³)

$\phi 60$ 采样头			$\phi 40$ 采样头	$\phi 40$ 采样头
12.0	13.8	12.4	13.4	16.1
13.9	12.3	12.3	12.3	14.6
13.9	12.6	12.9	14.6	17.3
12.4	12.6		13.2	16.2
平均 12.8			13.4	16.1
相对标准偏差 5.5%			7.1%	6.9%

表 4 用标准添加法测量回收率

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	平均
测得 SO_4^{2-} 量(微克)	4.83	4.80	5.29	4.15	3.75	3.56	3.56	3.61	4.19
加入 SO_4^{2-} 量(微克)	6	6	6	6	6	6	6	6	6
测得 SO_4^{2-} 量(微克)	10.56	10.75	10.48	10.94	9.91	9.77	9.31	10.04	10.22
回收(微克)	5.73	5.92	5.65	6.14	6.03	5.85	5.70	6.51	5.94
回收率(%)	95.5	98.7	94.2	102.3	100.5	97.5	95.0	108.5	99.0

7.1% (表 3)。另一组实验的平均值为 16.1 微克/米³,相对标准偏差 6.9% (表 3)。

5. 用标准添加法测量回收率

将采过样的膜分成四等份,对角两份直接测量硫酸盐,另一对角两份加入硫酸根 6 毫克再测硫酸盐,所得结果列于表 4。八个样品平均回收 5.94 微克,平均回收率 99.0%,相对标准偏差 4.8%。

6. 与 X-射线荧光法对照

本法与 X-射线荧光法(测定大气颗粒物中的总硫^[15])同时测量从北京、天津采集的 31 个样品,存在着线性相关(图 4)。相关系数 $r_2 = 0.971$, $y_2 = -0.25 + 1.077x_2$, 其中 y_2 为用 X-射线荧光法测得的以硫酸盐计的总硫 (SO_4^{2-} 微克/米³); x_2 为本法测量结果。这样,如果把 X-射线荧光法测得的硫视为大气颗粒物的总硫,把 2-氨基吡啶硫酸盐热解法测得的硫当作可溶性硫酸盐,则在这些样品中总硫的 93% 是可溶性硫酸盐。

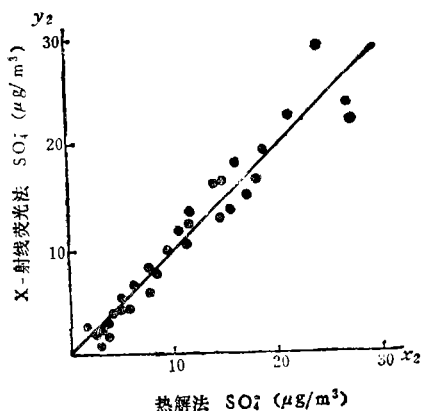


图 4 热解法和 X-射线荧光法的比较

田中 茂也观察到 X-射线荧光法测得的大气颗粒物中总硫和2-氨基吡啶硫酸盐比浊法测得的可溶性硫酸盐之间有相似的日变化趋势^[4]。

结 束 语

大气总飘尘的样品中,加入 2-氨基吡啶氢溴酸盐,热解生成的 2-氨基吡啶硫酸盐可以测定大气颗粒物中的硫酸盐。处理后的超细玻璃纤维膜最低检测限为 0.40 微克,测量大气颗粒物中硫酸盐相对标准偏差为 $\pm 5\%$ 左右。

用此法测量大气颗粒物中可溶性硫酸盐与 X-射线荧光法测量大气颗粒物中总硫存在线性相关,相关系数 0.971,由此估算出这些样品中总硫的 93% 是可溶性硫酸盐。

本工作使用的热解器由本所张秋彭、朱宝成同志设计制作,谨此致谢。

参 考 文 献

[1] Stephen, W. I., *Anal. Chim. Acta.* 50, 413

- (1970).
- [2] Meelure, G. L., *Analytica chimia*, 64 (2), 289—291 (1973).
- [3] Dasgupta, P. K. et al., *Anal. Chim. Acta.*, 94, 205 (1977).
- [4] 田中 茂等, 日本化学会志(日), 10, 1415—19 (1979).
- [5] Jones, P. A. and W. I. Stephen, *Anal. Chem. Acta* 64, 85 (1973).
- [6] Burns, D. T. et al., *Mikrochim. Acta*, 245 (1974).
- [7] Archer, A. W., *Analyst*, 100, 755 (1975).
- [8] Kyo, Toei, et al., *Anal. Chim. Acta*, 94, 485 (1977).
- [9] 相原敬次等, 大气污染学会志(日), 13(6), 11—5 (1978).
- [10] Dasgupta, P. K. et al., *Anal. Chem.*, 50 (13), 1793 (1978).
- [11] 牟世芬、齐大勇、刘克纳、洪永皆, 环境科学, 4, 41—45 (1979).
- [12] Dasgupta, P. K. and P. W. West, *Mikrochimica Acta*, 505—510 (1978 II).
- [13] Maddalone, R. F. et al., *Anal. Chem.* 47, 316 (1975).
- [14] Thomas, R. L.; et al., *Anal. Chem.* 48(4), 639—42 (1976).
- [15] 黄衍初 王庆广, 大气飘尘中若干元素的 X-射线荧光分析, (环境科学丛刊待发表).

水体中多种有机磷农药残留量气相色谱分析方法

刘淑芬 牛喜业

(中国科学院环境化学研究所)

本文参阅有关文献^[1,2],建立了水体中七种有机磷农药(敌敌畏、3911、地亚农、稻瘟净、马拉硫磷、对硫磷、乙硫磷)的 GC-FPD 分析方法。水样经有机溶剂萃取,浓缩到小体积,即可进行色谱分析,本法简易、快速、灵敏。为验证其灵敏度和实用性,实测了农药厂排放的污水(见表 1)。

实 验 与 结 果

一、仪器与试剂

1. 仪器设备

(1) Perkin-Elmer F-17 型气相色谱仪, 配备 Melpar 型火焰光度检测器, 526 毫微米磷型滤光片。

(2) 电动振荡机: (康氏)

(3) 分液漏斗, 250 毫升, 2 升 (上海玻璃仪器厂)。

(4) K-D 浓缩器(天津玻璃仪器厂)

2. 试剂

(1) 氯仿、二氯甲烷、苯、无水硫酸钠、氯