

2. 湿法

称取树木年轮样 0.2—1 克于小锥型烧瓶中,加 3—12 毫升浓硝酸,加热消化,冷却,加 1—2 毫升高氯酸,继续加热破坏有机物,直至冒浓烟(不蒸干)。然后加 1:1 盐酸 0.5 毫升,用二次蒸馏水将样品溶液转移至 10 毫升容量瓶中,并稀释至刻度。

三、结果和讨论

1. 湿法与干法比较

湿法与干法各有特点。湿法:可在较低温度下消化样品,元素损失少,速度快。不足之处是需要大量混合酸,因之空白增高。干法:试剂用量少,空白值低。不足之处是要在较高温度下灰化样品,因此元素损失大(挥发、吸附、不溶的灰份)^[1],速度慢。

表 2,为干法和湿法测定数据比较。钠、钙、镁、锶、钡、锰、铁、钛等元素湿法与干法基本相符。钾、磷、铬、铅、锌、镉、钒、砷湿法稍大于干法。硼干法大于湿法,铝波动较大,钴、钼、铜、镍因在树木年轮样中含量为 10^{-3} — $10^{-7}\%$,小于仪器检出限,故无法比较。

由于干法灰化样品时挥发和被吸附而损失,因此,钾、磷、铬、铅、锌、钒、砷、镉干法测定结果小于湿法。硼在热的酸性介质中较易挥发,因此测定结果湿法小于干法。本文分别做了溶样前后加入各元素的回收试验,只有硼,溶样前比溶样后加入的测定结果低。铝有时湿法小于干法,可能是随高氯酸浓烟挥发所致。

2. 回收试验

用湿法进行回收试验,表 3,1 号称样量 0.5000 克,分别加入被测元素,稀释到 25 毫升。2 号称样量 0.2500 克,分别加入被测元素,稀释到 10 毫升。元素回收率为 83—110%。

3. 准确度和精密度

本文选用了美国国家标准局标准参考物质(简称 SRM) 1572—橘树叶,作对照试验。并用干法进行样品处理。测定结果见表 3,除钾结果偏低外,其它元素与鉴定值基本相符。

本文对不同树种作了约 200 多个样品分析,方法相对标准偏差 $<5\%$,见表 4。

四、小 结

用 ICP-AES 法分析树木年轮是一种行之有效的办法。它优于原子吸收法:取样量少、干扰少,可同时进行多元素分析,满足了树木年轮中微量元素分析要求。可实现生长锥采样代替圆盘采样,使采样后的树木不会死亡。本法也适用于植物组织中的微量元素分析,为环境污染史和城镇生态研究创造了条件。

参 考 文 献

- [1] 钱君龙等,环境科学从刊,3(4),37(1982).
- [2] Rutledge, B. E. and J. E. McClurg, *Jarrell-Ash Plasma Newsletter*, 3(3), 4(1980).
- [3] Winefordner, J. D. *Trace Analysis*, P 65, Wiley Interscience Publication, 1976.

四氢呋喃比浊法测定水中痕量油

邹 时 复

(山东大学化学系)

石油工业对环境的污染是一个较为突出的问题,然而水中痕量油的测定迄今缺乏满意的方法,应用较多的红外法^[1-2]、紫外法^[3]、荧光法^[4]以及一度使用的浊度法^[5],再现性都不够理想,而且还因油源而不同。考虑到后者受油源影响较小,因此我们重新进行了研究,发现原法所用的溶剂——乙醇、丙酮,或两者含乙醚的溶液,实际上远不足溶解萃取所得的残油。经过试验我们改用四氢呋喃为溶剂,它

的溶油能力远大于丙酮、乙醚甚至石油醚。而且与水可无限互溶,便于获得稳定的乳浊液。因此我们拟定了一个新的浊度测油法,灵敏度较原法提高了 10 倍多,可用于测定含油低至 0.04ppm 的水样。但本法仍需萃取,蒸发等手续,比较费时。

一、仪器和主要试剂

- 1. 仪器:分光光度计 (Unicam SP500), 比色

皿厚度 40 mm.

2. 试剂: ① 油标准溶液 用胜利油田或大港油田原油配制 2 毫克/毫升的氯仿或四氯化碳溶液. 使用标准按需要冲稀而成. ② 四氢呋喃(上海试剂厂, 化学纯). ③ 其他试剂均为分析纯.

二、标准曲线绘制

取干净的 100 ml 烧杯 7 只, 依次加油标准液 0.00、0.04、0.08、0.12、0.16、0.20、0.24 mg, 加氯仿(或四氯化碳)使最后体积均为 40 ml (即与萃取水样时相同). 置红外灯下(约 60℃)烘干. 加 2.0 毫升四氢呋喃, 倾斜转动使油溶解. 注入 15 ml 2 N H_2SO_4 , 摇匀使成乳浊液. 移入 25 ml 比色管, 冲稀至刻度, 摇匀. 在 70℃ 水浴中加热 10 分钟(室温 25℃ 以上可略去). 冷却, 比浊, 以空白为参比, 波长 400 毫微米, 所得标准曲线见图 1 曲线 1.

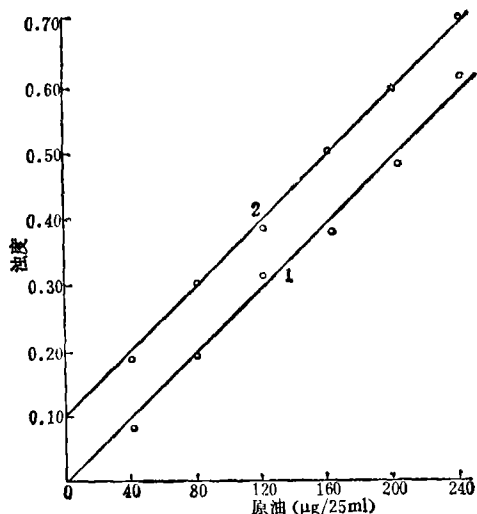


图 1 标准曲线

(曲线 2 纵坐标已上移 0.1 单位)

三、水样分析手续

酸化水样 500 毫升或 1000 毫升, 加 20 毫升氯仿(或四氯化碳)如常法萃取二次, 萃取液合并移入 100 毫升烧杯. 以下手续同上.

实验条件选择

1. 四氢呋喃用量 当乳浊液固定为 25 毫升, 含油为 200 微克. 改变四氢呋喃用量, 浊度变化如图 2.

由图可见四氢呋喃用量必须恒定. 对 25 毫升乳浊液本文推荐用 2 毫升.

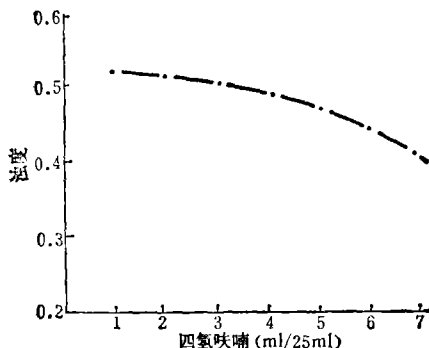


图 2 四氢呋喃用量对浊度的影响

2. 稀释液 试验表明含油四氢呋喃溶液用稀酸冲稀浊度最高, 盐溶液次之. 用硫酸或盐酸基本相同, 酸的浓度自 0.5N 至 8N 亦无显著差别. 因此我们选用 2N 硫酸 15 毫升.

3. 关于萃取 如常法先用有机溶剂洗采样瓶, 而后移入分液漏斗进行萃取, 应注意的是某些水样分层后, 界面往往出现一层雾状膜, 膜中含大量尘土, 因此必须弃去. 否则将使结果偏高.

四、结果与讨论

图 1 中曲线 1 表明, 标准曲线的线性不够理想, 但略去加氯仿又蒸发干的过程, 直接以四氢呋喃配制的油标准溶液冲稀, 结果甚好, 为一直线(见曲线 2). 可见实验误差与加氯仿导致的流程太长有关. 然而为匹配水样分析, 此过程又不能省免, 所以进一步提高此法的精密度比较困难. 另外 40 毫升氯仿的空白值(约相当于油 0.03 毫克)亦不可忽视.

用四种合成水样, 进行了回收试验, 取样 500 毫升, 结果见表 1.

由表 1 可知回收率与油含量有关, 油含量低至 0.03ppm 回收率在 80% 以上, 方法可满足例行分析的要求.

表 1 回收率试验

水样号	含 油 (μg)	回 收 值 (μg)	回 收 率 (%)
1	20	16.2	80
2	30	24.8	83
3	75	73.5	98
4	120	115.	96

注: 表中数值系 3 次平行试验的平均值

本法曾用于某炼油厂污水的分析, 因水中漂油

表 2 含油污水分析结果 (mg/l)

方法 \ 水样	1	2	3	4	5	6	平均
浊度法	39	—	46	—	42	—	42
重量法	—	46	—	31	—	35	37

与悬浮物甚多,因此取样 500 毫升以下结果不一致,后在落差较大的急流处取样 1000 毫升,用 40 毫升氯仿萃取二次,萃取液定溶后取分量分析才获得较好的结果。并以重量法进行对比,结果见表 2。

关于其他油类的影响,我们仅试验了润滑油、柴油、煤油、花生油、猪油五种,将它们分别配成四氢呋喃标准溶液,直接用稀酸冲稀成乳浊液。所得标准

曲线线性关系良好,但浊度较原油降低甚多,其浊度系数依次相当于原油约 1/2.2、1/4、1/5、1/4、1/4。从前三者看,石油类的浊度可能与沸程有关。从后两者的结果看,动植物油的存在对石油的测定有一定的影响。

参 考 文 献

- [1] M. Uchiyama, *Water Res.*, **12**(5), 299(1978).
- [2] 秦皇岛环境保护研究所,分析仪器, **2**, 21(1977).
- [3] 抚顺石油研究所,分析化学, **3**(4), 265(1975).
- [4] I. Kasa and G. Bajnoczy, *Period. Polytech.: Chem. Eng.*, **20**(2), 169 (1976).
- [5] 姚梦婵,分析仪器, **3**, 41(1976).

(上接第 26 页)

土壤含汞量的高低对作物有直接影响。例如采自苏州郊区的两组样品(指同一块田中的土壤和生长的水稻): 一组土壤含汞量为 0.45ppm, 稻谷的含汞量为 0.32ppm, 稻草的含汞量为 0.63 ppm; 另一组土壤含汞量为 0.89 ppm, 稻谷中含汞量为 0.56 ppm。由于牛、猪的饲料大部分来自作物,作物含汞量必然影响肥料的含汞量。因此,蘑菇中的汞最终来自土壤。

无锡郊区荒山土壤含汞量为 0.09 ppm。有一对土样采自仅有一条田埂相隔的二块田,都是发育于冲积母质上的水稻土。土壤性质和耕作情况完全相同,区别是一个当年施过汞制剂,另一个未施,分析结果表明土壤含汞量有明显的差异,前者为 0.30 ppm,后者为 0.18ppm。由此不难看出,施用含汞农药对土壤有直接的影响。

从表 2 可以看出,土壤中汞没有明显的垂直移动情况。表土略高于底土,这可能与含汞农药的使用量有关。

虽然汞在土壤中积累与土壤性质有关,但是主要决定于污染的程度。本文共分析土壤样 53 个,如把土壤中的含汞量分为四级,

表 3 不同地区土壤各级含汞量的分布

采样地点	样品总数	0.09— 0.15ppm	0.16— 0.25ppm	0.26— 0.35ppm	>0.36 ppm
		占总样品数的%			
苏州	23	13.4	13.4	8	65.2
南通	12	16.7	25.0	8.3	50
句容	7	43.0	28.5	0	28.5
盐城	11	54.5	18.1	18.1	9.3

则从表 3 的统计结果可以看出,不同地区的土壤含汞量有明显的差异。苏州地区土壤含汞量最高,盐城地区最低。这和目前各地区的生产状况及历史施用汞制剂农药(富民隆、赛力散、西力生)的情况大体吻合。蘑菇中含汞量也有类似的趋势。

综上所述,汞进入蘑菇体内的主要途径可如下图所示:

含汞农药→土壤→饲料→肥料→蘑菇……→

参 考 文 献

- [1] 刘 铮,土壤, **3**, 124(1974).
- [2] Aomine, A. and K. Inoue, *Soil Sci. and Plant Nutr.*, **13**, 195 (1967).
- [3] Inoue, K. and S. Aomine, *Soil Sci. and Plant Nutr.*, **15**, 86 (1969).
- [4] Maclean, A. L., B. Stone and W. E. Conduker, *J. Soil Sci.*, **53**, 130 (1973).