



用索氏提取法测定大气飘尘中 重金属元素

季 廷 安 傅 光

(北京市环境保护科学研究所)

大气飘尘中重金属元素的测定方法已有不少报道。处理滤膜样品的方法有高温灰化^[1]；低温灰化；硝酸或混合酸(HNO₃、H₂SO₄、HClO₄)消解^[2]；近又有超声波振荡法^[3]。高温灰化使Pb、Zn、Cd等元素有较大的损失，因而回收率低，低温灰化样品，周期长，效率低；硝酸或混合酸处理使滤膜纤维溶解，浓缩时会发生溅爆等现象。索氏提取是在封闭体系回流，所以不受实验室环境污染影响，较之其它方法具有准确度高，精密度高等优点^[4]。

一、仪器、试剂

1. 仪器 原子吸收分光光度计(610S)，索氏提取器(150ml)

2. 试剂 除注明外全部采用分析纯(A、R级)试剂，用去离子水配制。

(1) 锰标准贮存液，称取3.1073g硫酸锰(MnSO₄·H₂O)配成含Mn 5mg/ml。

(2) 铁标准贮存液，精确称取1.0000g金属铁(光谱纯99.9999)，用盐酸溶解，定容至200ml，Fe含量为5.0mg/ml。

(3) 镍标准贮存液，称取1.3590gNiO(G.R)溶于10ml硝酸中，使含Ni 1mg/ml。

(4) 锌标准贮存液，称取光谱纯锌片0.5000g用1:1硝酸溶解，用水稀释至500ml，含Zn量1mg/ml。

(5) 铜标准贮存液，称取1.0000g金属铜(99.99)用20ml 1:1硝酸溶解，再加1:1

硫酸10ml，加热冒白烟，定容至1l，含Cu 1mg/ml。

(6) 铅标准贮存液，称取光谱纯铅粒0.5000g用1:1硝酸溶解，用水稀释至500ml，含Pb量1mg/ml。

(7) HNO₃(优级纯)

二、索氏萃取条件的选择及操作步骤

文献报道回流五次提取完全^[4]。(装置见图1)经试验表明，回流2个半小时即可，为保险起见，回流3小时。

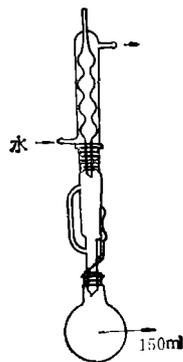


图1 索氏提取器示意图

标准曲线绘制

(1) 吸取Fe、Mn、Cu、Pb及Ni、Zn各贮存液10、1、5、5及1、1ml入100ml容量瓶中，配成按上述系列的含量为500、50、50、50及10、10 μg/ml的混合标准工作液。

(2) 取混合标准工作液1、2、4、8、10ml分别入5个50ml容量瓶中，稀释至刻度，各

溶液中 Fe 的含量分别为 10、20、40、80、100 $\mu\text{g/ml}$ Ni 与 Zn 的浓度为 0.2、0.4、0.8、1.6、2.0 $\mu\text{g/ml}$, Mn, Cu, Pb 的浓度系列各为 1、2、4、8、10 $\mu\text{g/ml}$ 用原子吸收测定, 标准曲线见图 2, 3. (未经索氏萃取步骤)

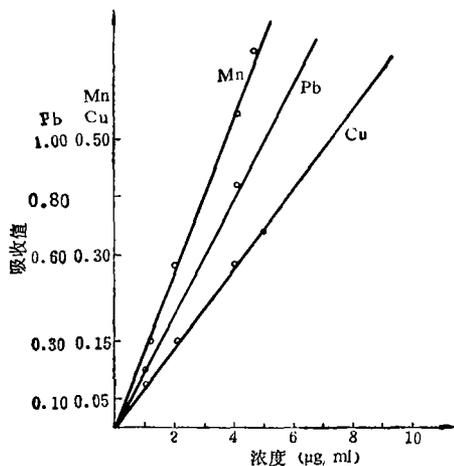


图 2 Mn、Pb、Cu 标准曲线

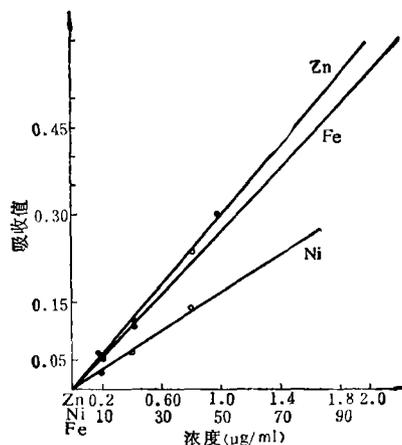


图 3 Fe、Ni、Zn 标准曲线

三、结果与讨论

1. 方法回收率

按上述同样含量取各标准液滴在滤膜上, 于红外灯下烤干, 卷成筒形置于索氏提取器内, 蒸馏瓶中加入 1:1 硝酸 100 ml, 回流 3

表 1 试验方法回收率

元素	序号	加入量 (μg)	相对误差 (%)	测出量* (μg)	回收率 (%)	元素	序号	加入量 (μg)	相对误差 (%)	测出量* (μg)	回收率 (%)
Fe	1	1000	1.6	986	98.6	Mn	1	25.0	10	22.5	90.6
	2	2000	6.9	1861	93.8		2	50.0	5	47.5	95.0
	3	2500	4.6	2386	94.5		3	100.0	10	110	95.0
	4	5000	10.3	4485	89.7		4	125.0	12	110	88.0
					(94.2)						(92.2)
Pb	1	25	0	25	100.0	Cu	1	25	10	22.5	90.0
	2	50	35	67.5	135.0		2	50	5	52.5	105.0
	3	100	12.5	112.5	112.5		3	100	7.5	92.5	92.5
	4	125	4	130.0	104.0		4	125	10	112.5	90.1
					(115.3)						(94.4)
Ni	1	5.0	0	5.0	100.0	Zn	1	5.0	6	5.3	106
	2	10.0	10	9.0	90.0		2	10.0	16	11.6	116
	3	20.0	10	18	90.0		3	20.0	7	18.6	93.0
	4	25.0	8	23	92.0		4	25.0	10	22.5	90.0
					(93.0)						(101.1)

* 减空白后所得值, () 内为平均回收率。

小时,待冷却后转移入烧杯中浓缩并蒸干,再用 1% HNO₃ 溶解沉渣并过滤于容量瓶中,定容并与该方法相同的仪器条件测定,结果见表 1,每次实验需有试剂与滤膜空白。有人^[4]用索氏提取同酸消解滤膜样品进行比较表明,索氏法对每个被测元素的准确度、精密密度均优于酸消解法。

由表 1 看出,各元素从低含量到高含量的回收率除 Mn 及 Pb 为 88% 与 135% 外,其余均在 90% 以上(平均 92% 以上)。各元素的标准偏差及变异系数分别为: Mn: 3.46, 4.0%; Ni: 4.76, 5%; Pb: 15.6, 14%; Cu: 7.2, 8%; Zn: 12.2, 12%。

2. 样品加标准样回收率

将取过飘尘样的正方形滤膜对折,用不锈钢剪刀剪开,称量表明,各半重量在小数点第四位有差异,重量几乎一样。一半加标准

样,(操作同前)之后都经索氏提取步骤,测定结果列于表 2。

由表 2 可知,除一组 Ni 回收率为 85% 外,其余均在 90% 以上。与常规方法回收率相仿,这说明经索氏提取步骤的提取效率是有效的,可靠的。

3. 样品测定

用 Sierra 分级采样器,采集动力学切割直径 15 微米以下的颗粒物于有机滤膜上。用与上述相同的方法,同一测定条件处理滤膜并测定,结果见表 3。

四、小结

索氏提取常用于有机物的提取。用以提取环境样品中重金属元素的文献还不多见,国内尚无报道。本工作的结果表明,索氏提取能有效地提取飘尘中重金属元素,是一种良好的处理环境样品方法。

表 2 样品加标准样回收率

样号	样重 (g)	元素	测出量 (μg)			样号	样重 (g)	元素	测出量 (μg)			回收率 (%)
			样品量	加入量	总量				样品量	加入量	总量	
SF5-6 (一半)	0.0250	Mn	15	0	15	SE5-6 (一半)	0.0249	Mn	15	125	160	116
		Fe	500	0	500			Fe	500	10 ³	1450	95.0
		Ni	0	0	0			Ni	0	20	17	85.0
		Pb	50	0	50			Pb	50	100	150	100
		Cu	25	0	25			Cu	25	100	130	105
		Zn	534.3	0	534.3			Zn	534.3	20	—	—
SF6-6 (一半)	0.0217	Mn	15	0	15	SE6-6 (一半)	0.0220	Mn	15	250	240	94.0
		Fe	500	0	500			Fe	500	25×10 ²	29×10 ²	96.0
		Ni	0	0	0			Ni	0	50	48	96.0
		Pb	95	0	95			Pb	95	250	335	97.0
		Cu	50	0	50			Cu	50	250	275	90.0
		Zn	564	0	564			Zn	564	50	630	120

表 3 样品测定结果 单位 μg/100m³

样点	样号	日期	测 得 值					
			Mn	Ni	Pb	Cu	Zn	Fe
		1984						
东部	S ₁	9月17—20日	10.27	未检出	8.57	16.55	127.55	44.85
西部	S ₂	9月7—11日	10.86	未检出	8.75	12.50	26.04	32.19
崇地	S ₃	9月11—16日	9.89	0.61	11.12	11.68	28.19	56.56
宣地	S ₄	9月11—16日	10.59	0.25	10.98	8.75	28.04	30.80

参 考 文 献

- [1] Margan, G. B. and Homan R. E., *The Determination of Atmospheric Metals by AA*. Paper Presented at the Pittsburgh Analytical Conference Cleveland, Ohio, 1968.
- [2] Zimmer, C. E. and Morgan G. B., *An Inter-laboratory Comparison of Lead Emissions*, Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, APCA Paper 67—152 (1967).
- [3] 季延安等, 环境科学, 4(1), 73, (1983).
- [4] Janko Mršak and Mirka Fugaš, *Mikrochemica Acta*, 2(1—2), 17 (1981).

地面水中微量二巯基敌枯双的分光光度法测定

李宗清 谭乃敦 李常胜

(湖北医学院医用化学教研室)

二巯基敌枯双,简称川化 018,化学名称是 N, N'-甲撑-双(2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑),系国内首创新农药。已试用于防治水稻白叶枯病,有良好杀菌效果。经国家鉴定,被列为高效低毒新农药,批准投入生产,推广使用。动物实验研究表明,在一定剂量作用下,二巯基敌枯双能引起大鼠及小鼠实质性甲状腺肿^[1],影响甲状腺素合成^[2]。因此,大量使用该农药时,可造成水的污染,危害人体的健康。为了监测二巯基敌枯双对水质的影响,在前文^[3]的基础上,本文摸索了水样的前处理方法,进一步试验了 pH 对吸光度的影响,研究了常用化肥及有关农药对测定的干扰,初步建立起地面水中微量二巯基敌枯双的检验方法。本法操作简便,对基层单位的推广有一定的实用意义。有关地面水中微量二巯基敌枯双的测定方法,至今尚无文献报道。

一、主要仪器和试剂

1. 仪器 721 型分光光度计, PHS-2 型酸度计。
2. 试剂
 - (1) pH = 1.40 的硫酸溶液。
 - (2) 1% 亚硝酸钠溶液(每周新配)。
 - (3) 2.5% 氨基磺酸铵溶液(每周新配)。

(4) 0.1% 盐酸萘乙二胺溶液 称取 25 mg 盐酸萘乙二胺,置于烧杯中,加一滴蒸馏水使其润湿,加入 0.21 ml 浓盐酸 (12mol/l) 溶解,立即加水稀释至 25ml (临用时新配)。

(5) 二巯基敌枯双标准溶液 称取 0.1000 g 二巯基敌枯双(四川省化工研究所提供),加 1 mol/l 氢氧化钠溶液 10 ml 使其溶解,用水稀释至 100ml。临用时,取该溶液 1 ml,用 pH 为 1.40 的硫酸溶液稀释至 100 ml,所得溶液 1 ml 相当于 10 μg 二巯基敌枯双。

以上所用试剂均为分析纯。

二、测定方法

1. 取适量水样,静置 24 小时。取上清液用滤纸过滤,弃去前 50ml,收集 50 ml,用硫酸在酸度计上调至 pH = 1.40,待测。

2. 将 25ml 具塞比色管置于冰水 (0°C) 中,加入水样 10 ml (若取标准溶液则加 pH 1.40 的硫酸溶液至总体积为 10 ml)。两分钟后,加入 1% 的亚硝酸钠溶液 0.5 ml,摇匀,在 0°C 静置 15 分钟。加入 2.5% 的氨基磺酸铵溶液 0.5 ml,混匀,取下管塞使气泡逸出,放置 5 分钟,加入 0.1% 的萘乙二胺溶液(显色剂) 1 ml,摇匀,转移到 20°C 的水浴中,放置 60 分钟。于 550 nm 波长处,用 3 cm 比色皿,以试剂空白作对照,测其吸光度。