

# 水中无机沉淀物对共存微量元素分析的影响

谢 玉 祥      梁   静

(广州有色金属研究院)

均相水溶液中有关微量元素的贮存条件及稳定性方面的资料已有报道,但非均相水溶液中不同无机沉淀物对微量元素是否有影响则报道较少<sup>[1,2]</sup>。目前,环境监测分析中,有时由于水样成份、元素含量不同,要求分析项目不一,加之贮存条件,溶液酸碱度以及温度变化等因素的影响,使原来无沉淀的水样可能产生沉淀物,或者使原有沉淀物量增加或减少,这样就需考虑沉淀物的存在及其种类对水溶液中微量元素的测定是否有影响,在矿石分析或高纯分析中,有时采用沉淀法将干扰物或基体物与被测微量元素分离,或沉淀后不经过滤分离而直接取上清液进行某元素的测定,这样又需考虑共沉淀效应及沉淀物的表面吸附作用等因素对微量元素的影响。

本文为了探索上述因素存在的可能影响,选用了八种不同类型无机沉淀物于不同酸度介质中进行了试验,结果表明溶液酸度在 pH4—6 时,因不同放置时间,不同类型沉淀物的表面吸附作用和其它共沉淀效应对微量元素的影响是不同的。

文中进一步对三种沉淀物(如碳酸钙、氢氧化铝及氢氧化铁)分别于溶液酸度为 pH5、pH7、pH9 条件下观其三种沉淀物于不同酸度下对共存微量元素的影响,试验表明于中性和微碱性溶液中三种沉淀物除对 Cr(VI)无影响外,对上述所试验的微量元素都有极严重的负干扰。

从上所述本文认为溶液中沉淀物的存在或以沉淀分离法测定微量元素时,其结果是

否可靠,应根据沉淀物的种类、性质、溶液酸碱度以及被测元素本身性质等因素加以综合考虑才能得出正确的结果。

## 一、试 验 内 容

### 1. 试剂与仪器

(1) 锌、镉、铜、锰、镍、钴、铁、铅、镉、铋、汞等标准溶液配制参照一般标准试剂配制手册进行,金属纯度为 99.99% 以上,配成浓度为 mg/ml。

(2) 标准 Cr(VI)——用优级纯重铬酸钾配制,As(V)——用分析纯五氧化二砷配制,B(III)——用优级纯硼酸配制,浓度为每 1mg/ml,用时再稀释。

(3) 八种沉淀物的制备 分别于不同酸度下制得的沉淀物过滤分离,然后称取湿重约 3g 转入 100ml 容量瓶中。

(4) 不同酸碱溶液的制备 用稀盐酸或稀氨水于 25 型酸度计上,调溶液至不同 pH 值,然后根据试验要求分别加到相应容量瓶中。

(5) 本试验中的金属元素测定都是用 Perkin-Elmer 403 型原子吸收分光光度计、预混型燃烧器、空气-乙炔火焰。

(6) 汞用 F732 型冷原子吸收法测定。

(7) 砷用铜试剂银盐法测定。

(8) 硼用硼离子选择性电极测定。

2. 沉淀物的放置时间对微量元素的影响  
将定量微量元素 [Zn(II)、Cd(II)、Cu(II)、Mn(II) 为 0.5ppm, Hg(II) 为 0.1ppm, Ni(II)、Co(III)、Fe(III)、Pb(II)、In(III)、

表 1 沉淀物的放置时间对微量元素的影响

| 元素测定值%   | Zn  |      | Cd  |      | Cu   |      | Mn  |      | Ni  |      | Co  |      | Fe  |      | Pb   |      | In  |      | Cr  |     | Hg  |     |
|----------|-----|------|-----|------|------|------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|------|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|
|          | 月   |      | 月   |      | 月    |      | 月   |      | 月   |      | 月   |      | 月   |      | 月    |      | 月   |      | 月   |     | 月   |     |
|          | —   | —    | —   | —    | —    | —    | —   | —    | —   | —    | —   | —    | —   | —    | —    | —    | —   | —    | —   | —   | —   | —   |
| 沉淀物及溶液酸度 | 110 | 100  | 96  | 100  | 98   | 100  | 100 | 80   | 110 | 100  | 110 | 100  | 90  | 100  | 100  | 110  | 90  | 110  | 95  | 104 | 100 | 100 |
|          | 100 | 100  | 650 | 600  | 150  | 160  | 200 | 180  | 590 | 600  | 390 | 380  | 360 | 520  | 500  | 340  | 350 | 340  | 150 | 140 | 105 | 110 |
|          | 100 | 100  | 96  | 94   | 98   | 100  | 100 | 94   | 99  | 100  | 100 | 95   | 100 | 90   | 100  | 100  | 95  | 100  | 110 | 92  | 110 | 100 |
|          | 104 | 100  | 96  | 96   | 98   | 100  | 96  | 94   | 100 | 100  | 100 | 100  | 100 | 100  | 100  | 100  | 90  | 110  | 100 | 70  | 50  | 50  |
|          | 84  | 50   | 92  | 76   | <0.1 | <0.1 | 88  | 86   | 100 | 100  | 90  | 100  | 90  | 30   | <0.2 | 100  | 90  | 90   | 100 | 10  | 12  | 12  |
|          | 110 | <0.1 | 96  | <0.1 | 104  | <0.1 | 100 | <0.1 | 100 | <0.2 | 110 | <0.2 | 50  | <0.2 | 110  | <0.2 | 80  | <0.2 | 95  | 50  | 110 | 13  |
|          | 110 | <0.1 | 90  | <0.1 | 100  | <0.1 | 90  | <0.1 | 100 | <0.2 | 110 | <0.2 | 100 | <0.2 | 100  | <0.2 | 80  | <0.2 | 90  | 75  | 110 | 60  |
|          | 100 | <0.1 | 98  | <0.1 | 68   | <0.1 | 100 | <0.1 | 100 | 19   | 110 | <0.2 | 40  | <0.2 | 50   | 20   | 50  | <0.2 | 100 | 90  | 100 | 60  |
|          |     |      |     |      |      |      |     |      |     |      |     |      |     |      |      |      |     |      |     |     |     |     |
|          |     |      |     |      |      |      |     |      |     |      |     |      |     |      |      |      |     |      |     |     |     |     |

表 2 沉淀物对不同 pH 值溶液中微量元素的影响

| 元素测定值%              | Zn   |      | Cd   |      | Mn   |      | Cu   |     | Ni  |     | Co  |      | Fe   |      | Pb   |      | In   |      | Bi   |      | Cr  |     | Hg  |     | As  |     | B   |     |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                     | 月    |      | 月    |      | 月    |      | 月    |     | 月   |     | 月   |      | 月    |      | 月    |      | 月    |      | 月    |      | 月   |     | 月   |     | 月   |     | 月   |     |
|                     | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —   | —   | —   | —   | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —   |
| CaCO <sub>3</sub>   | 92   | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 40   | 110 | 110 | 110 | 110 | 110  | 110  | 110  | 110  | 110  | 110  | 110  | 110  | 110  | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 |
|                     | 20   | <0.1 | 20   | <0.1 | 20   | <0.1 | <0.1 | 110 | 110 | 110 | 42  | <0.2 | 18   | <0.2 | 18   | <0.2 | 20   | 28   | 25   | 42   | 110 | 67  | 65  | 65  | 70  | 40  | 11  | 8   |
|                     | 20   | <0.1 | 20   | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 50  | 50  | 50  | 12  | <0.2 | 20   | <0.2 | 20   | <0.2 | 20   | 20   | 25   | 25   | 115 | 70  | 70  | 16  | 16  | 9   | 9   | 9   |
| Al(OH) <sub>3</sub> | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 90   | 108 | 110 | 110 | 110 | 110  | 110  | 110  | 110  | 110  | 110  | 110  | 110  | 110  | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 |
|                     | 12   | <0.1 | 12   | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 42  | 42  | 42  | 34  | 20   | 20   | 28   | 20   | 20   | 28   | 28   | 25   | 25   | 115 | 50  | 50  | 30  | 30  | 10  | 10  | 10  |
|                     | 12   | <0.1 | 12   | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 40  | 40  | 40  | 32  | <0.2 | 20   | <0.2 | 20   | <0.2 | 0.8  | 0.8  | <0.2 | <0.2 | 120 | 50  | 50  | 30  | 30  | 5   | 5   | 5   |
| Fe(OH) <sub>3</sub> | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 120  | 110 | 110 | 110 | 118 | 130  | 130  | 130  | 130  | 130  | 130  | 130  | 130  | 130  | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 |
|                     | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 32  | 32  | 32  | 30  | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | 30   | 30   | 100 | 32  | 32  | 32  | 32  | 9   | 9   | 9   |
|                     | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 20  | 20  | 20  | 30  | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | 25   | 25   | 100 | 20  | 20  | 30  | 30  | 6   | 6   | 6   |

Cr(VI) 为 1ppm] 分别加入到八个 100ml 玻璃容量瓶中, 分别加入已调节好的相应的 pH 值水溶液, 体积约为 80ml, 将已制备好的八种沉淀物 (湿重约 3g) 分别加入到上述八个容量瓶中, 然后用相应的酸性水稀释至 100ml 摇匀后静置, 待上层溶液清亮后用原子吸收法每星期测定一次, 各元素测定值列入表 1。

3. 沉淀物于不同 pH 值溶液中对微量元素的影响

选用三种沉淀物分成三组进行试验, 第一组为  $\text{CaCO}_3$  沉淀物, 将所要试验的元素 [Zn(II)、Cd(II)、Mn(II)、Cu(II) 为 0.5ppm, Ni(II)、Co(III)、Fe(III)、Pb(II)、In(III)、Cr(VI)、Bi(III) 为 1ppm, As(V) 为 5ppm, Hg(II) 为 0.1ppm, B(III) 为 10ppm] 分别加入到 3 个 100ml 玻璃容量瓶中, 分别加入已调节好的相应的 pH 值水溶液 (pH5、pH7、pH9), 体积约为 80ml, 将已制备好的  $\text{CaCO}_3$  沉淀物 (湿重约 3g) 分别加入上述三个容量瓶中, 然后用相应的 pH 值水溶液 (pH5、pH7、pH9) 稀释至 100ml, 摇匀静置分层后测定上清液中微量元素, 其测定值列入表 2。

第二组沉淀物为氢氧化铝  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ , 第三组沉淀物为氢氧化铁  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ , 其试验条件和试验步骤基本与上相同, 各元素测定值均列入表 2。

## 二、结果与讨论

1. 从表 1 中看出: 沉淀物放置时间不同, 对微量元素影响也是不同的。

(1) 硫酸钙和硅酸沉淀物于 pH4—5 的溶液中, 在两个月内对微量元素 (Zn、Cd、Mn、Cu、Ni、Co、Fe、Pb、In、Cr、Hg) 基本无影响。

(2) 氯化钙沉淀物存在时, 除对溶液中 Zn、Hg 无影响外, 其余 9 种元素用原子吸收法测定都有严重的正干扰, 而且火焰呈现出刺眼的亮洋红色。

(3) 氯化银沉淀物存在的微酸性 (pH 4—5) 溶液中, 除对汞有一定吸附 (或其它共沉淀效应) 损失外, 其余 10 种元素基本无损失。

(4) 硫化锑沉淀物存在使溶液中 Cu、Pb、Hg 损失极严重, 其次是 Zn、Cd、Mn 都随时间增加测定值降低。

(5) 于 pH5—6 的溶液中, 氢氧化铁、氢氧化铝、碳酸钙沉淀物的存在对上述 11 种微量元素的影响基本相同, 都随放置时间增加, 元素测定值下降, 到两个月时除个别元素外, 其余元素测定值都趋近于零。

2. 从表 2 中看出, 沉淀物对不同 pH 值溶液中微量元素的影响是不同的。

(1) 微酸性 (pH5) 溶液中, 碳酸钙沉淀物的存在能使溶液中的微量元素 [Cu(II)、Fe(III)、Pb(II)、In(III)、Bi(III)、Hg(II)、As(V)、B(III)] 的测定值降低, 而对 Zn(II)、Cd(II)、Mn(II)、Ni(II)、Co(III)、Cr(VI) 等元素的测定值基本无影响, 在中性或碱性溶液中除 Cr(VI) 外, 上述其它元素都随溶液酸度降低测定值下降。

(2) 氢氧化铝和氢氧化铁沉淀物存在时, 不论溶液呈微酸性、中性还是微碱性对溶液中的上述 14 种微量元素的影响基本相同, 都随溶液碱性增加 (pH 值增大) 对微量元素产生严重的负干扰。

## 三、结 论

1. 一般电中性或带正电荷的硫酸钙、硅酸沉淀物等对微量金属元素在 1—2 个月内基本无影响, 带负电荷的氢氧化铁、氢氧化铝等沉淀物则随时间增加损失愈趋严重, 硫化锑沉淀物使铜、铅、汞等微量元素的损失较为突出, 其次是使锌的损失严重, 而不使上述其它元素损失。用空气-乙炔火焰原子吸收法测定溶液中钴、镍、铁、铅、镉、铬、铜等元素时, 当有氯化钙沉淀物存在则产生严重的正干扰, 经进一步试验得知碳酸钙、氢氧化铝

和氢氧化铁沉淀于溶液酸度为 pH7 和 pH9 条件下与定量微量元素共存时,使带正电荷的阳离子或带负电荷的阴离子都有严重的损失。

2. 在中性或微碱性溶液中的沉淀物,对微量元素的吸附(或其它共沉淀效应)影响一般较酸性介质中严重,其原因可能是在中性或微碱性溶液中沉淀物表面带负电荷后容易吸附溶液中带正电荷的阳离子之故。

3. 显电性或容度积极小的胶状沉淀物容易吸附电荷相反、容度积相近(或更小)、结构相似的其它元素或其对应的化合物。

4. 沉淀物对溶液中微量元素测定是否有影响,需根据沉淀物的种类、溶液酸碱度,溶液放置时间及被测元素本身在溶液中的价态等因素进行综合分析,一般先加入定量的盐酸或硝酸使溶液酸度为 pH1 左右,摇匀静置视沉淀是否消失,如仍有沉淀物存在,则每升水样中再加入 2—5ml 盐酸或硝酸,此时氢氧化铝、氢氧化铁和碳酸钙沉淀物一般都会溶解,剩下的是稀酸不溶沉淀物,如有硫化

物沉淀时,则其中一些金属离子由于生成容度积极小的硫化物后的共沉淀效应,使溶液中的某些金属离子浓度降低,甚至趋近于零而严重影响溶液中被测元素的含量,但其它酸的不溶沉淀物对酸性溶液中的常见微量元素基本无影响。

5. 对测定多元素而言,溶液中的沉淀物一般不宜采用滤纸过滤法除去沉淀物而后测定滤液中的微量元素,因为:

(1) 滤纸本身对某些微量元素(特别是 Hg(II)Ni(II) 等元素)有一定的吸附作用。

(2) 对有吸附微量元素效应的沉淀物来讲,溶液中原未被吸附的微量元素通过沉淀物层时又进一步被吸附而损失,其结果比不过滤只澄清后取上清液测定结果更差。

#### 参 考 文 献

- [1] G. J. de Jang and U. A. Th. Brinkman, *Anal. Chim. Acta*, **98** (2), 243 (1978).
- [2] 陈同岳, *分析化学*, **7**(2), 142 (1979).

## 污泥中碱性氮杂环化合物的分析鉴定

徐 丽 叶淑伦

(北京市环境保护研究所)

吴 鹏 鸣

(北京市环境环保监测中心)

氮杂环化合物是近年来发现的具有较强致癌性和致变性的有机污染物<sup>[1]</sup>。国外在分析鉴定环境样品,如海洋沉积物<sup>[2]</sup>、淡水湖沉积物<sup>[3]</sup>、大气飘尘<sup>[4]</sup>以及香烟烟气冷凝物中的氮杂环化合物方面作了大量的工作,但对于污水处理厂污泥中该类化合物的分析尚未见公开报道。本研究结合国家“六五”科技攻关项目“北京市高碑店污水系统污染综合防治研究”的要求,应用 GC/MS/DS 方法对高碑店污水处理厂污泥中碱性氮杂环化合物进行

了分析鉴定,以了解污泥中所含碱性氮杂环化合物的情况和土壤中该种化合物的来源以及它们在污水的一级、二级处理过程中,污泥的一级、二级厌氧消化过程中的变化情况,据此探讨合理去除污水、污泥中碱性氮杂环化合物的途径。

### 一、实 验 部 分

#### 1. 采样及样品预处理

采样点的设置见图 1。采来的原污泥样