

- [5] 猪狩叔将, 産業公害, 18(9), 38(1982).
 [6] 堺好雄, 用水と発水, 16(12), 23(1974).
 [7] Boice, J.N. De et al., *Joar WPCF*, 47(9), 2246 (1975).
 [8] 赤松勲, 用水と発水, 20(7), 807(1978).
 [9] Slechta, A.F. and Culp, G.L., *Jour. WPCF*, 39(5), 787(1967).
 [10] Levin, G. V. et al., *J. WPCF*, 44(10), 1940 (1972).
 [11] Marais, G.V.R. et al., *JAWPR Post Conference Seminar on Phosphate Removal in Biological Treatment Process*, (1982).
 [12] Barrard, J.L., *Water and Waste Engineering*, 11(7), 33(1974).
 [13] Galdieri, J.V., *Water and Waste Engineering*, 16(7), 43(1979).
 [14] Sherrand, J.H. et al., *Water Research*, 6(9), 1051(1972).
 [15] Brar, G.S. et al., *Water Research*, 9(1), 71 (1975).
 [16] 稻森悠平, 須藤隆一, 用水と発水, 24 (10), 3 (1982).
 [17] Stall, T.R. et al., *Jour. WPCF*, 48 (2), 307 (1976).
 [18] Yee, W.C., *JAWWA*, 58(2), 239(1966).
 [19] 浦野敏平, 立川裕隆, 用水と発水, 29(5), 3(1987).
 [20] Smith, R.W. and Hwang, M.Y., *Jour. WPCF*, 50(9), 2189(1978).
 [21] 猪狩叔将等, 産業公害, 15(6), 515(1979).
 [22] 谢维民等, 水处理技术, 28(9), 7(1987).
 [23] Zoltek, J.Jr., *Jour. WPCF*, 46(11), 2498(1974).
 [24] 浅田日出夫, 関広二, 用水と発水, 22(8), 69(1980).
 [25] Xie, W.M. et al., *Environ. Tech. Lett.*, 8(11), 589(1987).
 [26] 同[22], 28(10), 9(1987).

(收稿日期: 1988年9月12日)

水中微量砷测定的进展

陈 一 非

(杭州市水系环境保护监测管理总站)

摘要 砷的化合物是污染地面水的主要有毒物质之一。分别对总砷和各种形态的砷化合物进行测定具有十分重要的意义。本文就近期比色法、原子吸收光谱法、荧光法、电化学法、直流放电法、色谱法等分析技术在测定水中微量砷、包括各种形态砷化合物方面的进展,作一综述介绍。

砷的化合物是污染地面水的主要有毒物质之一。矿物的溶解、某些工业废水的排放或农药的使用,都会导致水中含有砷。砷化合物具有强烈的毒性,众所周知,三氧化二砷是一种致命的毒物,目前也有人认为砷化合物与动脉硬化有关,也有人认为砷化合物有致癌性,它可能与皮肤癌、肺癌有关。因此,国家规定生活饮用水中的砷含量不得超过0.04毫克/升,在水质监测中,砷常列为重点分析项目之一。为此,目前已有多种测定微量总砷的方法,诸如比色法、原子吸收光谱法、微波激发等离子体和直流放电法、中子活化分析法、电化学分析法、X-射线荧光分析法、气相色谱法、动力学分析法等等^[1]。

由于自然形成的和人工制造的砷化合物有着十分不同的性质。因此,砷的环境化学是复杂的。许多研究表明,在天然水中含有多形态的砷化合物,它们是砷酸、亚砷酸、甲基砷酸(MMA)和二甲基砷酸(DMA)等,这些不同形态的砷化合物通过化学和生物的氧化-还原反应及生物的甲基化、去甲基化反应,发生相互的转化。

已知砷化合物的毒性、致癌性、传递以及生物利用等是高度依赖于它们的形态。如三价砷的毒性远比五价砷和元素砷高,比二甲基砷酸约高五十倍。因此,在水质监测中仅仅测量总砷是不能有效地估计砷的危害及正确评价环境质量的。显然,分别地对各种形

态的砷化合物进行测定是具有十分重要的意义。目前已引起人们普遍的重视。

现将测定水中微量砷,包括各种形态砷化合物方法的进展作一扼要介绍。

一、比 色 法

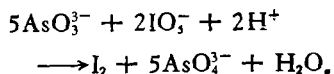
比色法是测定砷的经典方法,目前仍广泛使用。美国和日本水质控制分析标准也用到二乙基二硫代氨基甲酸银(Ag-DDC)法。近来,Howard等^[2]对三价砷和五价砷还原成砷化氢的反应进行了研究,发现在还原体系的pH值低于4时,三价和五价砷均能被硼氢化钠还原成砷化氢,但在高pH值时,只有三价砷被还原。因此,Howard等用Ag-DDC法,在控制硼氢化钠还原时的pH值的情况下,在同一样品中进行了三价砷及五价砷的分别测定。本法检测极限是0.1微克/毫升。李和汪^[3]在不同pH值介质中,用硼氢化钾作还原剂,结合采用新银盐光度法,提出了天然水中痕量三价砷和无机砷总量的测定方法。该法灵敏度大大高于Ag-DDC法,三价砷及无机总砷的检出限分别为0.16 ppb和0.36 ppb。

碱性染料-杂多酸多元络合物显色体系具有灵敏度高、选择性较好的特点。这类体系的水相光度法更由于操作简便、避免应用有毒溶剂,因此,利用碱性染料-砷钼杂多酸体系的水相光度法测定砷正受到人们的重视^[4]。

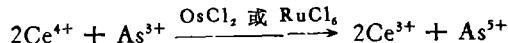
新近,沈莹等^[5]利用在酸性溶液中砷化氢可以还原Au(SCN)₄⁻中的Au(III)成红色的金胶,提出了用金胶光度法测定水中微量砷。利用砷(III)-碘酸钾-溴化钾-甲基红体系或利用砷钼蓝体系的动力学光度法也能满意地测定水中痕量砷^[6]。

根据三价砷能被氧化的基本原理,已经建立了一些测定水中三价砷的方法。例如:在硫酸存在下,三价砷能定量地与碘酸反应产生碘,然后用四氯化碳萃取,在520 nm处

进行测定,五价砷的存在并不产生干扰。



又如:利用四价铈氧化三价砷的基本反应:



当氧化剂四价铈的浓度固定,催化剂浓度也固定,在一定条件下,三价砷的存在量对四价铈的还原呈比例。砷含量越高,被还原的四价铈越多,透光率也就越高,透光率的对数值与三价砷含量呈线性关系,以此进行三价砷的测定。

在硫酸介质中,痕量的三价砷可以催化钼酸与邻苯二酚的反应,迅速生成蓝色的化合物。因此,可以藉以作为水中快速而专一的检定三价砷的方法。

在用光度法测定砷时,共沉淀予浓缩法的应用新近亦得到满意的结果。通常有氢氧化锆共沉淀法、在TritonX-100存在下的氢氧化铁共沉淀法以及用磷酸铵镁共沉淀法。

二、原子吸收光谱法

随着原子吸收光谱仪设计的改进和分析技术的进步,原子吸收光谱法测定砷有代替传统的比色法的趋势。Aggett等^[7]分别在不同pH值下用硼氢化钠将砷(III)或砷(III)、砷(V)还原成AsH₃后用氢-氢火焰的原子吸收光谱法测定三价砷及总砷。而Howard和Arbob-Zavar^[8]用硼氢化钠还原各种形态的砷化合物成相应的氢化物后,经冷冻收集,分步挥发,然后用石墨炉原子吸收光谱法进行As(III), As(V), MMA及DMA的分别测定,同样能获得满意的结果。新近, Maher^[9]和Tsalev等^[10]分别提出了以碘化钾-碘溶液和硝酸铈铵-碘化钾溶液作为砷的氢化物吸收液,用石墨炉原子吸收光谱法测定砷的方法。

在砷的测定方法中,形成氢化物的方法很多,虽然使用硼氢化钠方法是技术发展的里程碑。但硼氢化钠方法的缺点是硼氢化钠

溶液的稳定性不好,而且试剂存在着一定的腐蚀性。因此,近来有电化学氢化物发生-原子吸收法测定砷的方法^[11]。另外,用气态离子吸收法测定砷(III)也不需用强还原剂,只要将含超痕量的砷(III)样品置于石墨炉中缓慢加热使其气化,由于它在石墨炉中停留时间较长,因而使砷(III)对光的吸收率提高,增大了消光值,提高了方法灵敏度^[12]。

使用溶剂萃取与原子吸收分光光度法的结合,能有效地分别测定水中的As(III)及As(V)。例如用仲丁基二硫代磷酸铵或用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵-二乙基二硫代磷酸在酸性介质中定量地萃取As(III)^[13]。

近代分离技术与原子吸收光谱法的结合已取得满意的结果,例如用氯型IRA-458离子交换树脂从砷(V)中分离砷(III),通过柱后得到的砷(III)用石墨炉原子吸收法测定,用盐酸洗脱砷(V)再测定;用离子交换色谱可以分离As(III)、As(V)、MMA及DMA,然后用原子吸收光谱法对它们分别进行测定;高效液相色谱与石墨炉原子吸收检测器相结合,可测定水中无机砷和有机砷。

为适应大量环境样品的迅速测定,自动化连续测定正日益发展。新近,Yamamoto等^[14]提出了用流动注射形成砷化氢和其它砷的氢化物的火焰原子吸收光度法测定砷的方法。这一自动体系大约每小时能测定120个样品。

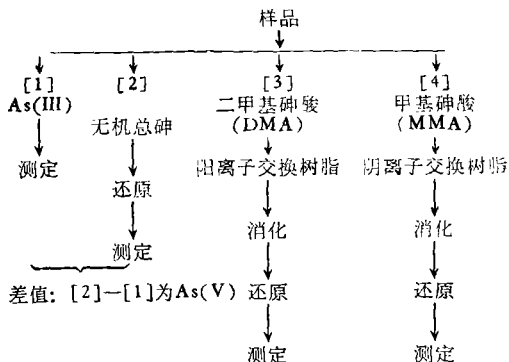
三、荧光分析法

原子荧光分析法是在荧光分析和原子吸收分光光度法的基础上发展起来的一种新仪器分析方法。Óulavo等^[15]用原子荧光光谱法测定砷,以硼氢化钠为还原剂,原子化用氢-空气火焰,方法的检出限为0.04微克/升。类似的,在控制水样pH的条件下,则可测定水样中砷(III)和砷(V)。Tao等^[16]在用原子荧光法分析前,用液氮冷冻收集形成的氢化物。Leyden等^[17]将样品中的砷(III)

用二苄基二硫代氨基甲酸盐沉淀,留在滤液中的砷(V)用氢氧化铁使之共沉淀,然后分别用X-射线荧光光度法测定砷(III)和砷(V)。

四、电化学分析法

Arnold等曾对砷在各种介质中的极谱性质作了评述。认为在大多数电介质中砷还原成复杂的波谱,不适用于分析。但新近研究表明,在某些介质中,砷还原能产生很好的极谱波,用微分脉冲极谱仪可以测定微量砷。Henry等^[18]发现砷(III)可以直接在1mol HClO₄中或1mol HCl中测定。如果样品预先用亚硫酸氢钠溶液还原砷(V)后,再在上述推荐的支持电介质中进行测定,即可测得总无机砷的量,两者差值为五价砷的量。类似的,若结合高锰酸钾氧化,然后用亚硫酸钠还原,测得总砷量,这样可实现As(III),As(V)及有机砷的测定。Henry及Thorpe^[19]也提出了按下列图式用极谱法分别测定样品中As(III)、As(V)、MMA及DMA的方法,将样品分成四份,其中两份用以总砷和三价砷的测定,它们的差值为As(V)的量。第



三份样品200毫升和2.0毫升1.74 mol醋酸混和,通过阳离子交换树脂,然后用0.02mol醋酸洗脱As(III)、As(V)、MMA,再用1mol NaOH将DMA洗下,并收集,用70% HClO₄消化,消化液经还原后测定。第四份样品50毫升与醋酸钠-醋酸缓冲液混和,使成总醋酸根浓度为0.01mol, pH为4.7的溶

液,然后通过阴离子交换树脂,再用与样品溶液同样组成的醋酸盐缓冲溶液洗脱 As(III) 及 DMA , 然后提高总醋酸根浓度至 0.1mol 进行洗脱,此时洗下 MMA , 经消化、还原后再测定。

近几年,在用溶出伏安法测定砷方面已取得可喜的进展。彭和吕^[20]提出了用石墨电极同电位镀金阳极溶出伏安法测定工业废水及环境水中 ppm 及 ppb 级的砷。Jaya 等^[21]使用涂铜玻碳电极的阳极溶出伏安法测定砷。Bodewig 等^[22]用微分脉冲阴极溶出伏安法测定天然水中的 As(III) 和 As(V) 。Hua 等^[23]应用金纤维电极的流动恒电流溶出法自动测定海水中的总砷。

吴等^[24]提出了用 Ru(CN)_6^{3-} 和 Ru(CN)_6^{4-} 接着在玻碳电极上的化学修饰电极法测定了污水中的 As(III) 。

五、直流放电法

Braman 等研究了直流放电检定器 (DCD) 在测砷中的应用,据认为比微波激发等离子体优越,具有仪器简单、紧凑、微波输出功率较低等优点。结合砷的氢化物发生以及冷冻收集和分步挥发,直流放电法已用于各种不同形态的砷的测定^[25]。其大致过程是在 $\text{pH}1-2$ 时,砷酸、亚砷酸、甲基砷酸及二甲基砷酸藉硼氢化钠的还原均转化成相应的氢化物,如下表所示。用氦气将这些氢化物

表 1 各种砷化物还原成相应的氢化物的沸点

砷 化 物	还原成的相应氢化物	沸点(°C)
As(III) HAsO_2	AsH_3	-55
As(V) H_3AsO_4	AsH_3	-55
$\text{CH}_3\text{AsO(OH)}_2$	CH_3AsH_2	2
$(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$	35.6
$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	70
PhAsO(OH)_2	PhAsH_2	148

带至用液氮冷冻的捕集器中收集。然后,渐渐温热捕集器,使不同的氢化物依次分步挥

发,与氦气一起进入直流放电器,即产生砷原子的发射线而加以测定。本法检出极限均为 1ng 。

Boampong 等^[26]也提出了以砷的氢化物发生,直流等离子体原子发射光谱法测定 As(III) 及 As(V) 的方法。

六、色 谱 法

气相色谱分析技术目前应用很广,早有用气相色谱法测定砷的报导。如采用微波发射波谱检定器 (MES) 和气相色谱联用,测砷曾获得满意的结果。然而,由于这种设备在一般分析实验室里不易办到,因而限制了它的应用。Andreae^[27] 采用带有电子捕获或火焰离子检定器的气相色谱,对各种形态的砷化物进行了分离测定。其过程如下图所

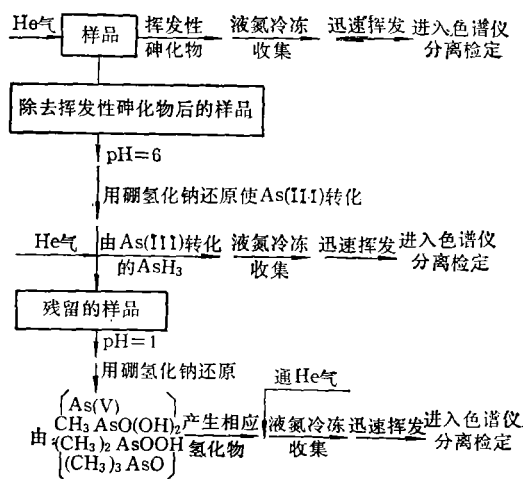


图 1 各种形态砷化物的形成过程

示。本法检出限分别为几个 ng/L 。Clark 等^[28]提出了在色谱柱上直接产生挥发性砷氢化物的砷的气相色谱分析法。Braungart 和 Ruesel^[29] 采用高压液相色谱测定水中的砷,此法是将砷首先氧化成砷(V),然后在二氯甲烷中转化成钼杂多化合物,最后进行分离。Urassa 等^[30]采用直流等离子发射光谱和离子色谱联用,用于在其它常用阴离子存在下的 As(III) 和 As(V) 的测定。

结 语

由于在自然界中存在多种形态的砷化合物, 且其毒性、致癌性、传递以及生物利用等性质与其形态有着高度的依赖关系。为了能有效估计砷化合物的危害及正确评价环境质量, 分别地对各种形态砷化合物进行测定已引起了环境化学分析工作者的重视。目前, 对水中微量砷的测定, 包括各种形态砷化物的测定的研究正方兴未艾, 期望我国环境化学分析工作者努力探索, 寻求更多更好的测定方法。

参 考 文 献

- [1] Talmi, Y., Bostick, D. T., *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 231 (1975).
- [2] Howard, A. G., Arbab-Zavar, M. H., *Analyst*, **105**, 338 (1980).
- [3] 李万春, 汪炳武, 分析化学, **15**(6), 485(1987).
- [4] 胡捷, 戚文彬, 环境化学, **4**(3), 70(1985).
- [5] 沈莹等, 分析化学, **15**(6), 559(1987).
- [6] 陈国树等, 江西大学学报(自然科学版), **9**(2), 31 (1985).
- [7] Aggett, J., Aspell, A. C., *Analyst*, **101**, 341 (1976).
- [8] Howard, A. G., Arbab-Zavar, M. H., *Analyst*, **106**, 213 (1981).
- [9] Maher, W. A., *At. Spectrosc.*, **8**(3), 88(1987).
- [10] Tsalev, D. et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**(2), 135 (1987).
- [11] 陈德芳等, 南京大学学报(自然科学版), **23**(2), 372 (1987).
- [12] 何秉站, 环境科学, **6**(3), 86(1985).
- [13] Chakraborti, D. et al., *Assoc. off. Anal. Chem.*, **67**, 227 (1984).
- [14] Yamamoto, M. et al., *Anal. Chem.*, **57**, 1382 (1985).
- [15] Oulavo, A. et al., *Talanta*, **32** 103 (1985).
- [16] Tao, H., Miyazaki, A., Bancho, K., *Kogal.*, **20**, 137 (1985).
- [17] Leyden, D. E. et al., *Anal. Chem. Acta*, **171**, 369 (1985).
- [18] Henry, F. T. et al., *Anal. Chem.*, **51**, 215 (1979).
- [19] Henry, F. T., Thorpe, T. M., *Anal. Chem.*, **52**, 80 (1980).
- [20] 彭图治, 吕荣山, 分析化学, **10**, 218(1982).
- [21] Jaya, S. et al., *Talanta*, **34** (6), 574 (1987).
- [22] Bodewig, F. G. et al., *Anal. Chem.*, **311**(2), 187 (1982).
- [23] Hua, Chi; Jagner, Daniel; Renman, Iars, *Anal. Chim. Acta*, **201** 263 (1987).
- [24] 吴建人等, 分析化学, **16**(5), 457(1988).
- [25] Braman, R. S., et al., *Anal. Chem.*, **49**, 621 (1977).
- [26] Boampong, C. et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2** (2), 197 (1987).
- [27] Andrae, M. O., *Anal. Chem.*, **49**, 820(1977).
- [28] Clark, S. et al., *Analyst*, **112** (12), 1781 (1987).
- [29] Braungart, M., Ruessel, H., *Chromatographia*, **19**, 185 (1981).
- [30] Urasa, I. I., Ferede, F., *Anal. Chem.*, **59**(11), 1563 (1987).

(收稿日期: 1988 年 7 月 13 日)

城市交通噪声级的自相关及功率谱分析

彭 守 礼

(徐州市环境保护科学研究所)

摘要 用求算自相关函数和 DFT 变换方法对 8 种车流密度情况下的城市交通噪声进行测算分析, 求得自相关系数和自功率谱, 得到城市交通噪声最佳采样速度和样本量, 即采样的时间间隔应为 4—5 秒; 采样的时间长度应等于或大于 1000 秒。如果快速采样, 则必须增加采样数以保证 1000 秒的采样时间长度。为交通噪声自动监测仪的设计和提供了重要参数。

前 言

由于电子计算机技术的开发应用, 噪声

自动监测仪可以方便地实行快速、大量采样。但对不同的噪声样本, 例如城市交通噪声, 采样的周期及样本长度如何选择方称合理, 不