

环境污染分析译文集

(第六集)

科学技术文献出版社

环境污染分析译文集

第六集

(限国内发行)

编辑者：中国科学技术情报研究所

出版者：科学技术文献出版社

印刷者：中国科学技术情报研究所印刷厂
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 12印张 304千字

1978年10月出版 印数：10,000

统一书号：17176·152 定价：1.10元

Y-6 C-2

编 者 的 话

为适应我国环境保护工作和环境科学技术大干快上的需要，我们继续选编了“环境污染分析译文集（第六集）”。

本期译文集的主要内容有极谱及光谱分析方法的研究、离子选择性电极的应用、化学发光法及火焰发射光谱法的评述、金属及有机致癌物的分析；此外，还报导了气相色谱法、紫外分光光度法、以及X射线荧光分析法；有的文章介绍了仪器分析中的检测极限、标准溶液的稳定性、新的分析试剂、离子检定器、样品萃取方法以及残留分析中的一些问题。

参加本期译文集编译工作的主要单位还有中国医学科学院卫生研究所、北京市环境保护科学研究所、北京市环境监测所等。

由于我们政治与业务水平有限，有错误和不当之处，望广大读者批评指正。

中国科学院环境化学研究所

中国科学技术情报研究所

1977年12月



目 录

概论、评论、综述

1. 水的分析..... (1)
2. 大气中微量成份的测定和现状..... (38)
3. 火焰光度检测器和电子捕获检测器在大气分析中的局限性..... (44)
4. 液相色谱的动向..... (55)

环境污染物的分析

5. 用化学处理过的滤纸富集痕量金属元素..... (64)
6. 用原子吸收光谱测定金属(化合物)的种类..... (69)
7. 用溶剂萃取法同时测定河水中六种痕量金属的研究..... (75)
8. 水和底泥中汞化合物的区别测定..... (79)
9. 超微量半自动法同时测定废水中总磷和总凯氏氮..... (85)
10. 水中亚硝酸盐的快速分光光度微量测定法..... (93)
11. 高速液相色谱法检测烟草中的N'-亚硝基降菸碱..... (98)
12. 气相色谱仪和热能分析器对接分析痕迹挥发性N'-亚硝基化合物..... (101)
13. 荧光法测定沿岸海水中的有机污染物..... (106)
14. 应用大孔网树脂定量分析水中有机污染物的条件..... (108)
15. 高压液相色谱法分析水中多环芳烃..... (112)
16. 偶氮芳烃的高压液相色谱分离..... (117)
17. 关于水中和活性炭上的非极性有机氯化化合物的研究..... (121)
18. 用气相色谱法测定水中挥发性卤代烃..... (132)
19. 微量油分的快速定量法..... (135)
20. 用原子吸收分光光度计测定食品和生物物质中的挥发性痕量金属时用的灰化和湿氧化方法..... (140)
21. 用原子吸收分光光度法测定生物物质中的砷..... (144)
22. 用一种扩展量程的pH计测定胆碱酯酶的简单方法..... (149)
23. 底质中硫化物的定量分析法..... (153)
24. 用气溶胶离子检定器测NO₂的浓度..... (157)
25. 环境空气中硫酸气溶胶和总硫酸盐的测定法..... (160)
26. β -吸收法监测空气颗粒物的质量..... (168)
27. 气相色谱/质谱联用和高分辨率质谱测定城市飘尘中多环芳烃的来源..... (175)

环境分析方法与设备的标准化

28. 对同时监测活性碳氢化合物的分析仪器的改进..... (180)
29. 关于环境分析中的标准物质与分析值的精确度的研究..... (182)

1. 水的分析

M. J. Fishman和D. E. Erdmann

本文是关于水分析的第十七篇分析化学文献综述,综述了1974年10月到1976年9月之间发表的有关文献。本综述的写作方式仿效前面各篇,其中最后一篇见于1975年4月的《分析化学》(9);然而,《分析化学》的编辑们要求作者把文章的重点放在各自的专业领域内,而不必试图使其成为一篇面面俱到的书目提要。本文主要取材于重要的分析刊物及美国政府的出版物,名气不大的外国刊物和大多数商业刊物上的文章一般不予收录。每篇文章的摘要较先前的综述为短,读者可参阅其援引的刊物以解其详。

水污染控制联合会每年发表一篇关于水污染控制的文献综述,其中一章专门论述分析方法和仪器设备。Brezonik (4)、Suffet 等人 (18)、Minear 等人 (12) 以及 Olofsson 和 Ghosh (14) 1974年发表的综述包括1295篇文献,涉及的题目有:重要无机物、微量无机物、水的特性、有机物、连续监测、自动分析及采样方法等。Brezonik 和 Carriker (3)、Chlan和Dewalle (5)、Ghosh和Olofsson (10) 以及 Shuman和Fogleman (17) 1975年发表的综述包括941篇文献,涉及的题目同上。

Coleman (6) 比较了在无机污染物研究中应用最广泛的各种分析技术的灵敏度、准确度、精确度、多元素分析能力及其应用范围等。他还尽可能地讨论了每种技术的发展趋势。这些技术包括:显微镜、原子光谱、质谱和X-射线光谱、中子活化分析及电化学方法。Minear (13) 综述了测量和监测微量金属的几种分析技术,包括:分子吸收、分子荧光、

原子吸收以及电化学技术等。

Phillips和Mack (15) 报导了用于测量四大类水污染物(金属、营养素、农药及需氧量)的最新商品仪器和发展中的技术。然而他们的讨论仅局限于水质监测中应用最广泛的技术:原子吸收光谱、发射光谱、气相色谱、气膜电极及化学氧化剂等。也讨论了实验室和现场应用的手动的和自动的仪器。

Birks和Gilfrich (2) 关于X-射线光谱测定法的概述中有一章专门叙述了本方法在水污染现场的应用问题。Elder、Perry 和Brady (8) 报导说,能量色散X-射线荧光是X-射线光谱测定法领域内的最新进展,它提高了本方法对多元素快速分析的能力。用本方法测定溶解在水中的微量金属时要求将溶解的元素转移到适于分析的均一靶上。用非特异螯合剂铵-1-吡咯烷二硫代氨基甲酸酯(ammonium-1-pyrrolidine dithiocarbamate)将溶解的元素沉淀,再用滤膜过滤即可完成上述转移工作。

Du Cros和Salpeter (7) 讨论了评价水质的自动方法。对水质的更大关切大大地增加了实验室的分析工作量。自动湿化学仪器设备和整套方法的应用提高了实验室的工作能力,与手动方法相比较,它分析的样品量和参数量更多,而且更经济、更准确。

Pungor 和 Toth (16) 综述了离子选择电极在水分析中的应用。他们讨论了电极的类型和膜电极的理论并介绍了测定各种阴离子和阳离子的方法。

Taylor和Taylor (19) 应用火花源质谱仪(本仪器采用电子鉴定器并带数据分析系统)

进行了环境样品的多元素分析。本系统可定性和定量地测定水样中二十七种ppb级的元素。

Baudin、Darras和Roth(1)讨论了用于研究水污染的分析方法。他们通过举例和建议的分析方案说明了测定水污染的可能性和方向。在水分析中,应根据要达到的测定极限和所用手段的复杂程度来选择分析方法。介绍了三种浓缩水样的方法:蒸发、溶剂萃取以及在树脂上进行离子交换。介绍了四种不需要浓缩样品的高灵敏方法:荧光测定法、原子吸收法、光谱测定法和中子活化法。

Kampbell(11)讨论了用原子吸收法、阳极溶出法、火花源质谱法和气相色谱法测定海水中各种金属的分析方法。

碱金属和碱土金属

Eckfeldt和Proctor(3A)报导了用玻璃电极连续监测处理过的高纯水中低浓度钠时样品流速的重要性。他们介绍了一种专门设计的流量槽,用来确定电极界面处的条件,这样可使电极只对新鲜样品溶液有响应而对由于电极的存在而变化的样品溶液无响应。

Tsuiji、Fujiwara和Kusaka(14A)从理论上并通过实验研究了采用环状样品系统的活化分析并用其测定了海水中的钠。液体样品在辐照源和计数管之间循环,连续地测量由14兆电子伏特的中子辐照所感生的活度。

Cattrall、Tribuzio和Freiser(1A)考查了用涂有缬氨霉素(Valinomycin)的铂丝(封固在聚氯乙烯内)制成的钾离子选择电极的响应特性。此电极用来测定海水中的钾。在测定样品前后必须测定标准,标准应和样品本身十分相近。

Ecrement和Burelli(4A)研究了用原子吸收光谱法和火焰发射光谱法(空气—乙炔焰和一氧化二氮—乙炔焰)测定锂的灵敏度和局限性以及阴离子、阳离子和有机物间的相互作用对测定的影响。采用强氧化空气—乙炔焰的火焰发射光谱法可检出0.5 ppb的锂。这样,在

水文考查中评价水道流量、流出物和水坝洩漏量等即可用锂作示踪物以取代造成较多污染的重铬酸钠。

Folsom等人(5A)发展了一台自动火焰发射光谱仪,用来测定海水中的微量铯。该仪器的精确度高,从而首次证实了海洋中铯的值得注意的浓度变化。文章包括全部细节和图表。含铯约0.3微克的测试样品重复分析的结果优于0.3%。

Sekerka和Lechner(10A)用钠和钾离子选择电极配合直接电位滴定法同时测定了天然水和废水中的钠和钾。自动连续流水线(带微型计算机和打印机)的测定结果可直接打印出来(以浓度单位表示)。测定下限为0.1ppm(钠)和0.1ppm(钾)。据报导,标准与本法间相关极好。

Murozumi和Nakamura(9A)采用双加剂(double spikes)同位素稀释质谱法连续测定了极地雪层内ppb级的钙和钾。样品溶液内添加 1×10^{-9} M的 K^{41} 和 1×10^{-8} M的 Ca^{42} 。同位素平衡确立后,一整份加剂样品被加载至质谱仪的离子源(钨单丝)。 Ca^{42} 加剂溶液内的钾和 K^{41} 加剂溶液内的钙是不可避免的误差源,误差范围决定于加剂量。本方法需要的样品量较其它方法为少。

Ward和Biechler(15A)报导,把样品用2000微克/毫升的钠稀释(1:1)后,用原子吸收光谱法可快速、准确地测定水中的钙。除浓度高于100毫克/升的铝和硅外,其它所有常见的干扰物对本方法均无影响。测定了一系列水样,测定结果与EDTA(乙二胺四醋酸)滴定法的测定结果一致。

Kainz、Sontag和Schoeller(8A)介绍了络合滴定钙和镁时的自动电流测定方法。用氧化铈作阳极,EDTA和EGTA(乙二醇双(2-二氨基乙基)乙醚-N,N,N',N'-四醋酸)作滴定剂,在pH10时测定天然水中的钙和镁。

Christiansen、Busch和Krogh(2A)报导了用对钙离子敏感的电极作指示电极,用EDTA作滴定剂,在含有3,4-二羟基苯酸

或乙酰丙酮的溶液内连续地测定钙和镁的方法。此溶液提高了 EDTA-钙同 EDTA-镁在一定条件下的稳定常数间的比值,在滴定曲线上可得到两个明显的拐点。用计算机控制的分段滴定法可测定这两个拐点。文章给出了准确度的数据。

Fritz和King (6A) 介绍了在用EDTA滴定法测定水的硬度前除去铜和铁的方法。硅胶与3-氨基丙基三乙氧基硅烷或其N-甲基衍生物反应,生成带氨基甲硅烷官能团的物质。水样(pH范围5.0—7.5)通过装有这种物质的短柱时,Fe(II)和Cu(II)即被全部滞留而钙和镁则可通过。

Thompson (13A) 报导,用水硬度电极测定一系列无铜溶液中镁的活度时,电极电位会出现予想不到的变化。鉴于在对一个溶液所进行的一次测定时发现总电位变化可达183毫伏(相当于镁离子的活度变化六个数量级以上),据此他为能在某些特定目的中使用此电极提出了几点注意事项。作者极力主张,当此电极将用于已知化学组成的特定系统时,应采用适当的溶液事先平衡此电极。Sekerka和Lechner (11A) 应用二价离子选择电极及人所共知的添加剂和稀释方法,配合手动的和自动的直接电位滴定法同时测定水的总硬度、非碳酸盐硬度以及碳酸盐硬度等。自动程序系统能给出水的总硬度、非碳酸盐硬度以及碳酸盐硬度的直接读数;每小时最多可分析20个样品。

Sixta、Miksovsky和Sulcek(12A)介绍了用两步分离的原子吸收光谱法测定高度矿化水中的钡。第一步,使钡与铬酸铅共沉淀;第二步,用阳离子交换色谱法将钡离析出来并浓缩至较小体积。本方法可检出低至5微克/升的钡。本方法能够测定含40克/升的钠或钾,10克/升的钙及20克/升的硫酸盐的水样中的钡。

Janouskova、Sulcek和Sychra (7A) 报导,无焰原子吸收光谱法能够用来测定低至0.05ppb的铍(不经预先浓缩)。碱金属对本方法无干扰;硫酸盐呈有轻微的负干扰,镁有弱的正干扰,但二者不能互相抵消,因此校正溶

液内应含相应数量的硫酸钠和硫酸镁。

铁、锰、铝和铬

Fadrus和Maly (5B、6B) 报导说采用1, 10-二氮杂菲的光度法能快速测定水中的Fe(II)和Fe(III)。用氮川三醋酸(NTA)来抑制Fe(III)对测定Fe(II)的干扰。然后在510毫微米处测定Fe(II)-二氮杂菲络合物的光强。Fe(III)高达100毫克/升时不会对本方法产生干扰。为了同时测定Fe(II)和Fe(III),要先用NTA掩蔽Fe(III),以便将Fe(II)萃出;此后再将Fe(III)-NTA络合物破坏,用抗坏血酸还原Fe(III);将得到的Fe(II)经适当调节pH后再测定。Valcarcel、Martinez和Pino (16B) 以二-2-吡啶酮吖嗪(di-2-pyridyl ketone azine)作分析试剂,用分光光度法测定天然水和工业废水中的Fe(II)。在pH为4.5时可生成一种绿色的络合物,将其萃取在三氯甲烷内,在750毫微米处测定其吸收率。在1—6 ppm范围内它遵循比尔(Beer)定律。

Kornaga、Motomizu和Toei (8B) 报导了关于Fe(II)-亚硝基苯酚-罗丹明B三元络合物的萃取及其在分光光度法测定水中微量Fe(II)中的应用。本方法对Fe(II)的灵敏度高,选择性强,但需要从水溶液中萃取铁,手续相当繁琐。Toei、Motomizu和Kornaga (14B) 在随后发表的文章中考查了一系列亚硝基化合物以便直接测定水中的铁。他们发现亚硝基二甲基氨基苯酚是测定Fe(II)的优良试剂,并介绍了用它来测定天然水的方法。

Trofimov等人(15B)介绍了一种测定水中Fe(III)的高灵敏、高选择性的光动力学(photokinetic)方法,它采用过氧化氢氧化Redoxan II(一种氧化还原剂—译注)无色母体。同时考查了其它物质的影响。

Dutt、Eskander-Hanna和Mottola (4B) 介绍了一种反复进行比色测定的流动系统,其

基础为将含有待测物质的样品注入连续循环的试剂混合物。他们采用锌铁 (FerroZine) 测定水中的铁, 以此来说明本方法的实用性。

Tanaka、Hiirō和 Kawahara (13B) 发展了一种测定水中 Fe (II) 的简单、快速的比色法。把用深二氮杂菲 (bathophenanthroline) 和磷酸丁酯浸泡过的透明聚氯乙烯膜 (约 0.3 毫米厚) 浸入测试溶液, 在高氯酸钠的存在下可凭视觉或采用光度法在 540 毫微米处测定浓度为 0.1 到 5.6 ppm 的铁。

Pierce、Brown和Fraser (11B) 介绍了原子吸收光谱法测定地面水中总无机铁的全自动样品制备方法及其吸出所制备的样品的方法。本系统每小时可处理 60 个样品; 采样速度、样品与消化溶液之比、添加的化学药品及颗粒物的沉降时间都是可调的。

Kotsuji等人 (9B) 研究了用羟氨化 (hydroxamized) 纤维素粉末作螯合剂的制备方法以及用它从海水中选择性地萃取 Fe (III) 进行分析的潜力。

Shigematsu等人 (12B) 用带石墨管原子化器的原子吸收光谱法测定了天然水中的锰。测试了各种不同内径的石墨管: 内径小灵敏度高, 内径大重现性好。在 $1-6 \times 10^{-10}$ 克锰的范围内 (样品量 5 微升) 校正曲线几乎是一条直线。盐量为锰的 40 倍时, 干扰微乎其微; 400—4000 倍时干扰即相当明显了。

Dougan和Wilson (3B) 比较了以前从未用过的羊毛铬花青 R、苯乙烯基吡啶 (stilbazo) 和苯磷二酚紫测定水中铝的情况。苯磷二酚紫是最适用的。在六胺缓冲溶液中, 在有 1,10-二氮杂菲存在时 (pH 为 6.0—6.2), 用它测定了浓度范围为 0—3 毫克/升的铝。最低检出浓度为 0.003 毫克/升。氟化物浓度为 1 毫克/升时无显著干扰; 浓度更高时即会产生干扰; 此时可用发烟硫酸将其除去。为了减少缩合的无机磷酸盐的干扰, 分析前应先将其水解。

Gosink (7B) 介绍了用气相色谱法快速、同时测定水中微微克级的铝和铬的方法。为了

测定铝和铬, 应先使二者形成三氟乙酰丙酮酯 (trifluoroacetylacetonate) 螯合物。文章详细介绍了色谱柱的填料和制备方法。Lovett和Lee (10B) 发展了气相色谱法测定天然水中铬的方法。铬与三氟乙酰丙酮酯螯合, 螯合物萃取在苯内。将萃取液注入带电子捕获鉴定器的气相色谱仪。检出极限为 0.1 微克/升。

Crosmun和Mueller (2B) 介绍了用微分脉冲极谱法测定天然水中的六价铬。加入 0.62 微克/毫升的二价铜和 0.55 微克/毫升的三价铁不会干扰对 0.050 微克/毫升的铬的测定。含六价铬的天然水样品缓冲到 pH 7 再行分析。检出极限为 0.010 微克/毫升。

Bowling等人 (1B) 使用离心式快速分析器, 采用化学发光法测定三价铬和六价铬 (先在碱性介质内用过氧化氨基苯二酰一胍催化还原)。测定范围为 50—600 ppb, 相对标准偏差为 1—2 %。

铜、锌、铅、镉、镍和钴

Shigematsu等人 (32C) 用带石墨管原子化器的原子吸收光谱仪测定海水中的铜。他们研究了石墨管温度、氩气流速、校正曲线及各种离子的干扰。原子化前, 先将铜-二乙基二硫代氨基甲酸酯络合物萃取在二异丁酮内。Edwards和Oregioni (10C) 介绍了用阳极溶出伏安法从海水中萃取和浓缩铜的情况。先使铜在汞膜上还原 (汞膜沉积在浸过蜡的石墨管上), 然后将铜从汞膜上溶出到小体积的水中, 最后再用无焰原子吸收光谱法分析铜。Tinsley和Iddon (34C) 用溶剂萃取和原子吸收法测定了浓度范围为 10—100 ppm 的铜。本方法要使用硫氰酸盐形式的 Amberlite LA2 (一种离子交换剂——译注)。

Yoshimura (41C) 考查了方波极谱法测定海水中的铜的情况。本方法采用氢氧化钴与铜共沉淀。沉淀物在 2 M 的盐酸内溶解, 在 1 M 的盐酸内于 -0.25 伏 (对汞池电极) 下测定铜。三价铁和铋对测定有干扰。Klein和Pen-

nington (16C) 报导了用直接电流扫描极谱法测定污染海水中的铜的结果。

Sugawara、Ozawa和Kambara (33C) 使用Zincon (2-羧基-2'-羟基-5'-磺基 偕苯偶氮基苯), 配合分光光度法测定了ppb级的铜。将过氧化氢和锰(II)离子加到铜(II)-Zincon络合物溶液中时, Zincon的分解会使过量的Zincon的吸收降低, 而络合物的吸收至少在80分钟内是稳定的。过量的Zincon分解后再加入Zephiramine (十四烷基二甲基苯甲基铵氯化物), 用三氯甲烷萃取, 萃取的离子对在623毫微米处有最大的吸收。

为了防止残余的1,1,1-三氟-3-(2-噻吩甲酰)丙酮 (1,1,1-trifluoro-3-(2-thenoyl) acetone) 对测定铜的干扰, Akaiwa、Kawamoto和Izumi (1C) 先将此试剂 (在三氯甲烷内) 加至pH为5.4的水溶液中, 然后再用0.005M的氢氧化钠洗提有机相内的过量试剂, 最后于344毫微米处测定铜络合物的吸收。本法几乎可将残余的1,1,1-三氟-3-(2-噻吩甲酰)丙酮全部除去。铜络合物的分解可忽略不计。

Rychkova和Dolmanova (30C) 介绍了利用对苯二酚-氟化铵-过氧化氢 (于pH7.1—7.3) 反应的高选择性催化法测定给水中 2×10^{-4} 微克/毫升的铜。给出了最佳条件。于420毫微米处读取吸收值。

Murozumi和Abe (28C) 用同位素稀释法测定了海水中的铜。用单铈丝的表面离子化质谱仪测定 Cu^{63} 及 Cu^{65} 正离子束的强度。用双硫脲将铜萃取在三氯甲烷内, 再加硝酸或高氯酸一起蒸发; 测定前要先将其溶解在硫酸内。检出极限为 1×10^{-10} 克铜。

Blutstein和Bond (5C) 报导, 不少天然水系内的微量锌可采用微分脉冲阳极溶出伏安法在酸性介质内在滴汞电极上直接测定。样品经酸化处理后用本法还可直接、同时测定钙、铜及铅。

Le Bihan和Courtot-Coupez (22C) 先将海水样品在石墨炉内干燥蒸发以除去以盐酸形

式存在的氯化物, 然后再用无焰原子吸收光谱法测定锌。

Maines、Aldous和Mitchell (26C) 用Delves镍杯采样法配合用原子吸收光谱仪测定饮用水中的铅。本方法的检出极限为5微克/升铅, 校正曲线的线性范围达200微克/升。对大多数饮用水来说, 采用这种标准加入法均可得出较好的结果。Goto (13C) 以高分子量的胺萃取河水及工业废水中的铅, 再用原子吸收法进行测定。在含有0.3M碘化钾的0.2N盐酸溶液内用含有3% (体积) 的Amberlite LA-1 (氯化物型) 的二甲苯萃取铅。铅含量为10—40微克时分析曲线呈线性。铬(VI)对测定有显著干扰。

Regan和Warren (29C) 介绍了一种用原子吸收光谱法测定水中铅时消除基体干扰的方法。他们用含抗坏血酸、酒石酸或蔗糖 (它可生成碳和样品的分子混合物, 并有助于原子蒸汽的形成) 的样品水溶液的热解作用来降低基体的干扰。

Hirao (14C) 报导了采用同位素稀释质谱法测定天然水中低浓度铅的方法。将 Pb^{208} 添加剂加入到样品溶液中, 待同位素平衡后用双硫脲-三氯甲烷溶液在pH7.5—8.5时萃取铅, 最后将样品与硅胶及磷酸一起载于铈丝上再行测定。

Tominaga等人 (35C) 深入地研究了用带有加热的石墨原子化器的无焰原子吸收光谱法测定镉。甚至1000倍量的镁、铜、铁、钴、镍的氯化物也会对测定有严重干扰。为了对复杂样品中的镉进行测定, 他们介绍了两种简化了的标准加入法。Lund和Larsen (24C) 介绍了一种简单的采用无焰原子吸收技术测定海水中亚ppb级镉的方法。此法是先将镉在一根细钨丝上电解五分钟, 然后再于吸收池内通电加热钨丝使镉原子化。本法测得的结果与阳极溶出伏安法一致。Topping和MacCrehan (63C) 研究用溶剂将镉(II)由盐酸中提取到三-n-辛胺与环己烯混合液内。他们以此为基础发展了一种逆流柱色谱技术, 用来浓缩

镉；然后再用常用的火焰原子吸收光谱法进行测定。用此系统可将多至三升的酸化水样内的镉浓缩至10毫升的样品内。

Weiss等人(37C)用测定感生的 Cd^{115} — In^{115} 的方法并配合中子活化技术测定了海水中的镉。介绍了本方法的全部细节。处理过的镉样品及标准在 3×10^{12} 个中子/厘米²/秒的通量内辐照20秒。24小时后用与脉冲高度分析器相接的碘化钠(鈹)鉴定器测定 Cd^{115} — In^{115} 放射的 α -射线。

过去两年内不少研究人员介绍了用阳极溶出伏安法及其它极谱技术同时测定两种或两种以上上述元素的结果：关于Cd、Pb及Cu的同时测定见Anderson和Tallman(2C)的文章；Zn、Cd、Pb及Cu的同时测定见Barnes等人(3C)及Ben-Bassat等人(4C)的文章；Zn、Cd及Pb的同时测定见Crosmum、Dean和Stokely(9C)的文章；Cd、Pb、Cu及Zn的同时测定见Gardiner和Stiff(12C)的文章；Cu、Pb及Cd的同时测定见Lund和Sallerg(25C)的文章；Cu及Pb的同时测定见Miguel和Jankowski(27C)的文章。

Frimmel、Roeder和Quentin(11C)用Davis双池阴极射线极谱仪测定了浓度范围为0.024—12毫克/升的镉、镍及铅。

Yasuda和Kakiyama(40C)用无焰原子吸收光谱法直接测定了河水及工业废水中的微量铜及铅，并对测定中的干扰做了讨论。检出极限为0.2 ppb(铜)及0.4 ppb(铅)。介绍无焰法测定镉、铅及锌的还有Jensen、Dolezal和Langmyhr(15C)。用滴汞电极将上述金属从盐类的基体中分离出来，再把此汞移至一个石墨舟，蒸发除去汞后，上述金属即被原子化。Sato、Oikawa和Saitoh(31C)用离子交换树脂从河口中分离出铜、镉及铅，然后再采用无焰原子吸收光谱法测定。Yamamoto等人(39C)用双硫脲与四氯化碳从河水及海水中萃取ppb级的镉、铅及铜，然后再用碳管无焰原子吸收光谱法测定。Briese和Giesy(6C)报导了从地面水中萃取与天然存在

的有机物缩合的铅和镉，再用无焰原子吸收光谱法进行测定的方法。他们用最佳炭化温度和时间来降低测定镉时的基体干扰。加入50%的硝酸铵和1%的硝酸可消除测定铅时的基体干扰。

用离子交换法从天然水中分离出ppm级的铜、锌、铅、镉及钴后，再用原子吸收光谱法进行测定的方法见Korkisch、Goedl和Gross(19C、20C)；Korkisch和Sorio(18C、21C)以及Korkisch和Goedl(17C)的介绍。这些方法的细节分别见于各篇文章。

West和West(38C)介绍了从水中分离与富集铜、镉及锌的分析原理。富集与测量的最后一步采用的是环炉技术。本方法对于现场研究和做为仲裁手段是有用的。

Leyden、Patterson和Alberts(23C)用四乙烯五胺与甲苯二异氰酸盐制取了一种离子交换树脂，将其装在一根小管内可用来从海水中富集铜、镍及锌。然后把此树脂压片，再采用x-射线荧光法测定上述金属。

Catanzaro(8C)用简易同位素稀释法测定了天然水中的铅和铜。这两种金属被电镀在铂丝上，铜在阴极，氧化铅在阳极。然后用不同的酸将其溶出，再用质谱法分别测定铅和铜的浓度。

Bruninx和Van Meyl(7C)介绍了用x-射线荧光法测定地面水中浓度为10—100微克/升的锌和铅的方法。锌和铅首先共沉淀在氢氧化铁上。

汞 和 金

El-Awady、Miller和Carter(3D)发展了一种自动原子吸收冷蒸汽法以测定水和废水中的总汞和无机汞。采用高灵敏的分光光度计时，本方法的检出极限可达0.05微克/升。讨论了采用过硫酸钾、高锰酸钾、重铬酸钾以及三者的混合物做为氧化剂的消化手续；研究了用硝酸与重铬酸钾保存样品的问题。每小时可分析20个样品。

Nishimura、Matsunaga和Konishi(19D)用予先浓缩样品的方法配合无焰原子吸收法测定了水中毫微克级的汞。将二氧化锡加入大量的酸化样品中,并令此混合物静置三周或更长的时间。然后将氮气通入样品使之鼓泡,把汞收集在多孔性银上,最后再测定收集在银上的汞量。Fitzgerald、Lyons和Hunt(5D)发展了一种采用冷阱予先浓缩样品的方法。将此法与标准的无焰原子吸收法联用可测定海水及其它环境样品中的汞。冷阱为浸在液氮内的填充有玻璃珠的U型玻璃管。经还原、冲洗和捕集后,采用控温加热的方法从玻璃管内将汞驱出以进行测定。

Baltisberger和Knudson(1D)介绍了一种用无焰原子吸收法辨别水中ppb级的无机与有机汞化合物的方法。在含锡(II)盐的酸性介质内测定无机汞;经过过氧化氢氧化后测定总汞。

Svistov和Turkin(22D)将废水样品与硝酸及重铬酸钾一起于100—200°C加热,在铂-铜电极间电解(10毫安,3伏),最后用原子吸收法分析铂阳极溶出物。本方法测定汞的灵敏度达0.05微克/升,重现性约为10%。

Hawley和Ingle(8D)改装了通常的原子吸收光谱仪,采用冷蒸汽原子吸收法测定水中的汞。他们减小了仪器的死体积,提高了元素汞在载气内的扩散效率,使仪器具备了最优参数,大大缩短了分析时间,减少了样品量,降低了检出极限。汞的检出极限为0.005 ppb。Hinkle和Crenshaw(10D)采用冷蒸汽吸收法测定了天然水、作物、土壤、岩石及沉积物中的元素汞及离子汞。Robertson(21D)通过测量气态汞原子的紫外吸收从而测定了海水样品中的汞。Heinrichs(9D)介绍了用无焰原子吸收法测定岩石、煤炭及水中的汞的方法。元素汞被吸收在金上,然后将金在石墨原子化器内加热,再测定气态汞。Ramelow和Balkas(20D)介绍了一种测定天然水中汞的简便方法,它采用冷蒸汽技术,用市售原子吸收光谱仪进行测定。

Kiemeneij和Kloosterboer(13D)发展了一种水中ppb级的总汞的测定方法。有机汞化合物用小型低压灯(灯的阴极上含有锌、镉或汞,或这三种金属的混合物)的紫外线辐射分解。辐照时间约为20分钟。生成的无机汞用通常的冷蒸汽法测定。

Hori和Kobayaski(12D)介绍了一种汞蒸汽鉴定管,用以测定1—14微克/升范围内的汞。鉴定管由一个100毫升的气体洗涤器、一段玻璃管及一个抽气泵组成。管内填充有硅胶(40—60目)和碘化铜的混合物。将汞蒸汽抽入管内,根据着色长度与汞浓度间的经验关系来测定汞。

Le Bilhan和Courtot-Coupez(15D)报导了浓度为5—500毫微克/升的汞的测定方法。本方法涉及到形成汞-吡咯烷羧酸盐络合物和用碳酸丙烯萃取此络合物。萃取的汞在溶剂内被二氯化锡还原,再用无焰原子吸收光谱法测定元素汞。

Vitkun等人(25D)将水样中的汞浓缩后再用原子吸收光谱法测定汞。将空气或一种惰性气体通入样品中鼓泡,再令其通过少量的碘-碘化钾水溶液。最后将吸收的汞用碱性抗坏血酸溶液还原成元素汞。

Watling(26D)用微波激发的氩等离子体发射测定了海水中亚毫微克/升级的汞。本方法利用汞齐化过程;在此过程中被二氯化锡还原释放出来的汞在银须上汞齐化。然后将银须加热,用氩气将汞吹送到等离子体内,而被激发。Miyazaki和Umezaki(17D)用直流等离子体弧测定水中的汞。汞被二氯化锡还原后用氩气直接吹送到等离子体内。据他们报导,大量的银、硒、亚硝酸盐、碘化物、硫化物及硫代硫酸盐会抑制汞蒸汽的发生。Talmi(23D)用带微波发射的分光光度鉴定器的气相色谱仪测定环境样品内的微量挥发性有机汞化合物。甲基氯化汞的相对灵敏度为1毫微克/升。

Hobo等人(11D)介绍了用气相色谱技术测定水中ppb级的甲基氯化汞的方法。将氮气通入浓缩室内的水样使发生泡沫,在n-丁基

黄原酸钾及十六烷基三甲基溴化铵存在下将有机汞化合物浓缩150—300倍。将上述泡沫收集在少量的丁醇内，用苯萃取后再行分析。重金属对测定有干扰，可用Amberlite IR-120A及IR-4B离子交换树脂除去。

Kraemer和Neidhart (14D)曾报导，苯胺-硫树脂(aniline sulfur resin)是一种有效的基体，可用来从水溶液中选择性地浓缩溶解在水中的硝酸汞及甲基氯化汞。汞的测定是用中子活化分析法。Van de Sloot和Das (24D)介绍了用中子活化分析法灵敏地测定海水及地面水中汞的方法。无机汞经还原与挥发从水样中分离出来后，紧接着被吸收在炭柱上。溶液内的总汞被直接吸收在炭柱上。检出极限为1毫微克/升。

Hawley和Ingle (7D)发展了无焰原子荧光系统，检出极限为5微微克汞。本系统可用来测定水中残留的汞。含汞量高于50微微克时，相对精确度等于或优于5%，线性范围为0—100 ppb。

Fitzgerald和Lyons (4D)声称，聚氯乙烯(PVC)取样器适于采集测汞用的海水样品。Bothner和Robertson (2D)报导，将海水及蒸馏水样品装在聚乙烯瓶内，用盐酸酸化至pH1.5，在室温下贮存时，在一定条件下汞浓度有所升高。样品贮存在Pyrex磨口玻璃烧杯内时观测不到汞浓度的变化。当聚乙烯瓶贮存在密闭胶合板箱内时，40天内汞浓度不会改变；但先把完全相同的瓶子贮存在实验室地板上，则汞浓度有所升高。Gaston和Lee (6D)将含有1微克/升级的有机及无机汞样品用硝酸调节至pH1.0，或用过量高锰酸钾调节至pH1.0、2.0及3.0；经这种处理的样品可贮存四周。用燧石玻璃瓶贮存样品与用高密度聚乙烯瓶贮存效果相仿。Lo和Wai (16D)研究了几种用聚乙烯瓶贮存汞的技术问题，其结果是可保存21天。不加保护剂时，汞的损失为95%：77%被瓶壁吸附，18%挥发掉了。最好的保护剂有两种：一为0.05%的重铬酸钾加硝酸，pH值为0.5；一为0.2 ppm的金(Ⅲ)加

硝酸，pH值为0.5。采用这两种保护剂时，汞的损失仅为2%。Weiss、Shipman和Guttman (27D)测定了几种不同的贮存条件对聚乙烯瓶内溶液中汞损失的影响。他们指出，加入相对少量的巯基丙氨酸可稳定天然水样品，杜绝汞损失。

Musha和Takahashi (18D)介绍了用大豆蛋白质凝结法富集水中的微量金后再用原子吸收法及发射光谱法测定金的方法。金的测定范围为0.01—1 ppb。

钼、钒、钨、铀、钍和铀

Kim、Alexander和Smythe (7E)介绍了用长链烷基胺从大量天然水样品中预先浓缩钼的方法。钼以硫代氰酸盐络合物的形式被萃取到含0.2% Aliquat 336的三氯甲烷内，再将溶剂蒸发后溶解在甲基异丁酮内，最后用原子吸收光谱法测定。

Korkisch、Goedl和Gross (10E)先用离子交换法从天然水中分离钼，再行测定。用盐酸将样品酸化，过滤，加入硫代氰酸钾，再通过强碱性离子交换树脂。用高氯酸-盐酸洗脱钼，蒸发至干，再用原子吸收法测定。

Morgen、Rossinskaya和Vlasov (16E)报导说，钼可与焦棓酚红(pyrogallol red)及二甲基双十八烷基铵(dimethyldioctadecylammonium)形成1:2:2的络合物，并可用分光光度法测定水中的钼。加入磷酸盐离子以消除铁的干扰。如果样品中含有钒和钨，则要先用 α -苯偶姻肟在磷酸二氢钾及莫尔(Mohr)盐的存在下萃取钼。Kuroda和Tarui (13E)先用离子交换法从海水中分离钼，再测定用二氯化锡还原酒石酸铁(Ⅲ)络合物时钼的催化活度。钼的测定范围为0.01—0.3微克/毫升。

Muzzarelli和Rocchetti (17E)研究了在pH值不同的盐溶液内壳糖(chitosan)对偏钒酸盐的阴离子交换过程。海水经过滤与酸化后通过装有500毫克壳糖的管柱，再用带

石墨炉和氘背景校正器的原子吸收光谱仪测定钒。进样管柱装有5毫克整的均匀壳糖。

Ohta 等人 (18E) 先将海水中的钒与三价铁共沉淀并与N-苯甲基-N-苯胍反应, 再用分光光度法测定钒。此法不必将铁(III)除去。

Korrey 和 Goulden (12E) 用溶剂萃取及原子吸收光谱法测定天然水中高于100微克/升的钨。钨与苯偶姻反式腈络合后再萃取到甲基异丁酮内。萃出物被抽入氧化亚氮-乙炔焰内。

Mihalik (15E) 先用活性炭吸附分离水中的铀。加入砷试剂 III (Arsenazo III, $C_{22}H_{16}As_2N_4Na_2O_{14}$) 在 pH 2 时用分光光度法于 643 毫微米处测定铀。加入氟化钠来掩蔽钽的干扰, 加入 Chelation 3 (一种螯合剂—译注) 来掩蔽锆、钾及铬的干扰。在 1—10 微克/升的范围内测定的准确度约为 5%。Zharov (23E) 用类似的方法测定水、岩石及植物内的铀。Korkisch 和 Steffan (11E) 及 Korkisch 和 Goedl (8E、9E) 报导, 先将铀—硫代氰酸盐络合物吸附在强碱性阴离子交换树脂上, 再用荧光及分光光度法测定天然水中的铀。Dowex 1 (一种离子交换树脂—译注) 适用于含盐量高的水样(例如海水)的分析。

Sekine (20E) 用浮游选矿法分离海水中的 ppb 级的铀, 然后再使用砷试剂 III, 最后用中子活化法(或分光光度法)测定铀。

Van der Sloot、Massee 和 Das (21E) 先用焦炭浓缩海水及地面水中的铀, 再用中子活化法测定之。Gladney、Owens 和 Starner (4E) 先用阴离子交换法从乙醇-盐酸混合溶剂内分离铀, 再用热中子活化法快速测定天然水中的铀。检出极限为 0.05 ppb。Weaver (22E) 用 3×10^{13} 个中子/厘米²/秒的通量将样品辐照 4—8 小时, 测定浓度高于 25 ppb 的铀。衰变 48 小时后用低能光子探测器(与多道分析器相接)测量 I^{133} 的放射性。

Hodge 和 Gurney (6E) 介绍了海水中的铀、钍及镭的半定量测定方法。先将这些组分与氢氧化钠共沉淀, 接着将沉淀物离心处理, 再将其溶解在 12M 的盐酸内。用氢氧化铵将溶

液中和至 pH 2—3, 最后将铀、钍及镭电解沉积在不锈钢板上再行测定。McDowell、Farrar 和 Billings (14E) 用高分辨率的液体闪烁鉴定器配合溶剂萃取法测定铀和钍。并介绍了高分辨率的液体闪烁鉴定器的结构。

Fleischer 和 Delany (3E) 声称, 用市售的中子剂量可分析单个水滴中低于 0.01 微克/升的铀。对无规则排列的及团聚的径迹分别计数, 即可从悬浮的颗粒物中分离出溶解的铀。Reimer (19E) 报导说, 如果将收集的样品冷冻, 可防止铀的损失。冷冻的样品是用裂变径迹技术分析的。

Hathaway 和 James (5E) 用螯合离子交换树脂 Chelex-100 及 X-射线荧光法测定碱土—碳酸氢盐型地下水中的铀。在此树脂上直接测定铀。检出极限为 2 ppb。

Bogdanov 和 Kuznetsov (2E) 介绍了用色谱与 α -光谱技术测定海水及矿质水中的铀方法。文章提要中介绍了该法的全部细节。

Adamek 和 Chiryat'ev (1E) 介绍了用亚化学计量置换同位素稀释法测定宽浓度范围的铀的方法。用汞离子从铀—双硫脲络合物中置换铀。浓度高于 0.01 微克/毫升时即可检出。本方法测得的结果可同发射光谱法及光活化分析法测得的结果相比较。

硼、磷和二氧化硅

Bikbulatov (2F) 比较了过硫酸钾与紫外线照射对天然水中有机磷物质的氧化作用。他报导说, 对含有多种不同有机物质的水而言, 这两种方法得到的结果相同。光化学法对三磷酸腺苷(ATP)和二磷酸吡啶核苷酸(DPN)的氧化不完全。作者推荐用过硫酸钾法。Nicholls (15F) 用单酸—过氧化物法测定天然水中的总氮和磷。测定磷前先中和消化的样品。

Hosokawa 和 Ohshima (10F) 报导说, 用钼酸盐法测定海水中的磷。采用既含钼(VI), 又含钼(V)的试剂, 以金属锌在酸

性介质中还原钼(VI)。此试剂置于空气中在几个月内都是稳定的。在大约100℃时钼兰染料在20分钟内即显色完全；此颜色至少在几个月内是稳定的。

Mackay(14F)采用改进的杂聚兰(heteropoly blue)法测定淡水中的磷。他用异丁醇萃取法使检出极限降低至0.001毫克/升。

Awad和Kretzschmar(1F)介绍用分光光度法测定地面水及废水中的磷酸盐。样品经超滤后加入4N硫酸使腐殖酸沉淀，需要时再经离心处理(3000转/分)以便得到澄清的样品。磷酸盐是做为黄色的钒酸盐—钼酸盐络合物测定的。

Goulden和Brooksbank(8F)介绍了用钼兰法测定天然水中的磷酸盐时自动消除砷酸盐干扰的方法。其法是在加入显色试剂前先用硫代硫酸盐于酸性介质内将砷酸盐还原为亚砷酸盐。Goulden和Brooksbank(9F)还介绍了天然水中总磷酸盐的半自动与全自动测定法。半自动法是在培养管内于15磅/英寸²表压下用酸性过硫酸盐溶液将样品加压热处理30分钟。全自动法是用紫外线消化样品。两种方法都有自动消除砷干扰及萃取钼兰染料的手续。这两种方法适于分析含磷0.2—4.0微克/升的水样。Gales和Booth(6F)介绍了水中总磷和总凯氏氮的自动测定系统。此系统是用螺旋消化装置及硫酸与高氯酸的混合物，并以V₂O₅做为催化剂。适用范围为0.10—10毫克/升(氮)及0.02—1.0毫克/升(磷)。Canelli和Mitchell(5F)报导了水、废水及颗粒物中磷的半自动测定方法。此法是先用过硫酸盐消化氧化磷化合物，再用自动钼兰法测定正磷酸盐。Ramirez-Munoz(18F)介绍了用自动单一样品分析器配合比色法测定水中低水平磷酸盐的方法。还介绍了以生成钼兰为基础的另外两种方法。每小时可分析60个样品。

Leyden、Nonidez和Carr(13F)用X-射线荧光光谱法测定了天然水中ppb级的磷酸盐。他们先将磷酸盐转化为12-钼磷酸，再萃取至醋酸乙酯内。12-钼磷酸被吸附在有N-二胺

置换官能团的硅胶上。将此硅胶压片，再测定钼的K α 线。标准工作曲线线性范围为0—3000 ppb。

Vis和Verheul(24F)采用活化法(用16兆电子伏特的 α -粒子)测定天然水中的磷。其重现性为 $\pm 5\%$ ，检出极限为0.1 ppm。

Seitz(19F)对火焰发射光谱法测定水中的磷进行了评价。磷酸形式的光谱响应的线性范围为3微克/升(检出极限)到120毫克/升(测试的最高浓度)。金属离子会抑制磷光谱的发射，所以必须先用阳离子交换法除去。硫浓度高于5毫克/升时呈正干扰。挥发性磷化合物产生的信号较不挥发性磷化合物高。

Krawczyk和Allen(12F)研究了蒸馏水及海水基体内的正磷酸盐在硼硅酸盐瓶、氧化镁的柠檬酸盐(citrate of magnesia)瓶、聚乙烯瓶及聚乙烯基瓶上的吸附。含低浓度正磷酸盐的蒸馏水样品在玻璃瓶中贮存七天不会发生问题；但存样瓶必须先经过酸洗。海水样品在聚乙烯瓶内贮存16天即可观察到正磷酸盐的损失。如果加入氯化汞，存样瓶可不经任何予处理。聚乙烯基瓶买来后即可用来贮存海水样品。

Tillman和Syers(22F)报导，采用钼兰比色法测定低浓度的无机磷酸盐时，汞呈明显的正干扰。此干扰来自生成的沉淀物，其颗粒大小不等，肉眼常常看不出来。磷酸盐浓度较高时可生成大颗粒的沉淀物，它可从溶液内除去部分钼磷酸盐络合物。加入氯化物或偏亚硫酸氢盐—硫代硫酸盐试剂与汞生成络合物可消除汞的干扰。

Burton(4F)讨论了测定水中磷化合物时的有关问题。

Spielholtz、Toralballe和Willson(20F)用原子吸收光谱法测定海水中的硼。将水样煮沸蒸发，浓缩至原体积的25%，再用2-乙基-1,3-己二醇于甲基异丁酮溶液内萃取。Pierce和Brown(17F)介绍了用原子发射光谱法半自动地测定地面水中的硼的方法。本方法包括非自动浓缩、甲醇蒸馏自动浓缩硼及自动抽气分

析等手续。每小时可蒸馏60个样品,可分析180个蒸馏的样品。检出极限为0.002毫克/升,灵敏度为0.004毫克/升。

Goldman、Taormina和Castillo (7F)介绍了用改进的姜黄素法测定水中0.25—1.00毫克/升的砷。此改进的方法省去了标准方法中的蒸发手续并消除了干扰。用盐酸酸化样品,用2-乙基-1,3-己二醇在三氯甲烷溶液内萃取砷。用含有姜黄素的冰醋酸溶液将有机相内的砷转移到玫瑰花青红(rosocyanine red)络合物内,再加入硫酸。然后用95%的乙醇将样品稀释,最后于550毫微米处读取其吸收率。

Ostling(16F)介绍用简化的姜黄素法自动测定海水中的砷。本系统为单流路、间断进样方式、文中给出了流程图。Bull、Evans和Foy(3F)改进了用碱性胭脂红酸自动测定水中硼酸的方法。加入EDTA的钠盐可消除铅、铁及铝等金属离子沉淀造成的干扰。

Isozaki(11F)介绍用分光光度法测定水中微量(0.02微克)的硼酸及四氟硼酸盐离子。四氟硼酸盐离子与亚甲兰螯合后用二氯乙烷萃取,再于660毫微米处测定其吸收率。用氢氟酸于酸性溶液内将硼酸转化为四氟硼酸盐离子后再采用上述方法处理。

Truesdale和Smith(23F)介绍了自动测定天然水中的硅酸盐的方法。本方法是在pH 4.0时形成 α -钼硅酸及在pH1.8时形成 β -钼硅酸。用氯化镍还原 α -酸及 β -酸,然后分别于660与740及660与790毫微米处进行测定。用乙二胺来消除磷酸盐的干扰。0—1.0毫克/升的范围内分析曲线呈线性关系。

Suzanne、Vittori和Porthault(21F)采用交流极谱法和脉冲极谱法测定水中10—100微克/升的硅。先用硫酸酸化样品,再加入钼酸铵。静置后用醋酸乙酯萃取钼硅酸。加入等体积的乙醇;将此混合溶液缓冲至pH 1.98后再放入极谱池内进行分析。

硒、砷、锑和碲

不少报导谈到了用生成氢化物的方法测定水及海水中的砷、硒、锑及碲的情况。测定方法或为原子吸收法,或为原子荧光法。King和Morrow(4G)用硼氢化钠来生成砷及硒的氢化物,再将这些气体通入低压氩—空气—氢焰内,用原子吸收法测定。调整气体流速进行背景校正。他们报导,检出极限为5微克/升(砷)及1微克/升(硒)。Thompson(13G)介绍用硼氢化钠来生成锑、砷、硒及碲的氢化物,再用原子荧光法测定。用调制的微波源来激发原子荧光,再用分散测量系统进行测定。Pierce等人(8G)介绍了自动测定亚微克级的砷及硒的方法。在一个自动装置内生成氢化物,将其送至安装在原子吸收光谱仪光路中的管式炉。他们报导,每小时可分析70个样品;检出极限为0.011微克/升(砷)及0.019微克/升(硒)。Pierce和Brown(7G)使用上述系统考查了无机物的干扰。此项研究表明有几种阳离子及阴离子对砷及硒的测定有明显的抑制性影响。此项研究还表明干扰决定于向自动装置内加入试剂的顺序。还注意到了不同材质的样品杯所造成的砷及硒的损失。

不少研究人员报导了用无焰原子吸收光谱技术测定砷、锑及硒。Martin、Kopp和Ediger(5G)发展了淡水、废水、沉积物及泥浆中硒的无焰原子吸收光谱测定法。首先用硝酸及过氧化氢将样品消化。标准及样品中均加入硝酸镍,以防止在炭化挥发过程中损失硒。检出极限为0.2微克/升(不用扩大量程)。为了测定水及工业排放物中的硒,Henn(2G)先用阳离子交换树脂处理样品以消除来自阳离子的干扰,然后加入钼溶液来提高测定的灵敏度并抑制来自无机阴离子的干扰。测试范围为1—50微克/升硒。Yasuda和Kakiyama(14G)用无焰原子吸收光谱技术测定河水及工业废水中的砷与锑,样品不经任何处理。他们报导说,只有磷酸盐对测定有干扰。测定结果与常

用的比色法一致。Kamada、Kumamaru和Yamamoto (3G) 也介绍了用无焰原子吸收光谱技术测定水中的砷、锑及硒的方法。硒的吸收受硝酸、硫酸及盐酸的影响。Rozenblum (11G) 讨论了用间接无焰原子吸收光谱法测定纯水中微微克级的砷和磷的结果。本方法是将砷和磷转化为黄色的12-砷酸钼或12-磷酸钼, 再将其萃取到醋酸丁酯内; 用氨水分解这些杂聚(heteropoly) 化合物, 将释放出来的钼反萃取到水溶液内, 最后用无焰原子吸收光谱法测定钼。

Mesman和Thomas (6G) 用有焰及无焰原子吸收光谱法测定水中的硒和砷。分析了每种方法的测定速度、样品量、潜在的干扰、变异系数以及应用的难易等问题。

Pradzynski、Henry和Stewart (9G) 用共沉淀与能量分散x-射线荧光光谱法测定了有过渡元素存在的淡水水样中0.6—50 ppb的硒。他们声称本方法快速、经济且适用于环境监测。

Reay (10G) 提出用硫化钼(与砷) 在2 M的盐酸内共沉淀的方法以回收天然水中微量量级的砷。将硫化物沉淀溶解后用钼兰法以光度计测定砷。砷的总回收率为99%。

Afanas'ev等人 (1G) 报导用二安替比甲烷萃取—光度法测定海水中的锑。在有砷酸和碘化钾存在下生成 SbI_4 —二安替比甲烷有色络合物。在1.5—5.2微克/升的范围内, 标准偏差为2—5%。

Shendrikar和West (12G) 考查了贮存在不同容器内的水溶液中硒的损失率。浓度为1 ppm的硒在pH7、3.8以及在硝酸内于Pyrex烧杯中贮存15天后, 由于吸附造成的损失分别为4%、1.5%及1%。在同样条件下贮存在燧石玻璃烧杯中的硒的损失分别为5%、2.5%及1.5%, 贮存在聚乙烯烧杯中的硒的损失分别高于8%、3%及2%。

卤 化 物

Sekerka、Lechner和Wales (19H) 曾研

究过用以 HgS/Hg_2Cl_2 为基础的固态氯化物离子选择电极手动或自动地测定天然水、工业废水以及废水中的氯化物的方法。氯化物浓度为0.05~3.50 ppm时, 此电极的响应符合能斯特(Nernst) 方程式。Van Oort等人 (25H) 使用便携式防震低阻抗电压表配合氯化物离子选择电极在现场测定了水中氯化物的活度。在样品溶液内加入几滴醋酸可消除能与银形成络合物的物质对测定的干扰。Nazarova、Stradomskii和Bykadorova (16H) 报导了用离子选择电极自动监测天然水中的氯化物的结果。由于溶解在水中的盐能引起离子强度的变化, 所以对测定有干扰。Torrance (22H) 用 $Ag/AgCl$ 丝做测试电极, Hg_2SO_4 做参考电极测定了锅炉水中0.1~10微克/升范围内的氯化物。

Stainton (20H) 介绍了用阳离子交换配合电导法自动测定水中氯化物的情况。氯化物与硫酸盐经氢离子交换各转化成各自的游离酸。用银饱和的交换树脂使氯化物沉淀, 以同硫酸盐区分开来。溴化物和碘化物对测定氯化物呈正干扰。Takata (21H) 采用液体色谱法测定水中微量的氯化物。所用仪器有密闭进样和浓缩氯化物的阴离子交换器。最后是用电量法测定氯化物。Nagy、Toth和Pungen (15H) 采用程序电量法测定河流水样中的氯化物。用电量法产生银离子, 再用氯化物离子选择薄膜电极在下游测定氯化物离子活度的变化。产生银离子用的电流是随着时间而呈线性地增加或减小的。

Afghan等人 (1H) 发展了一种铬变酸比色法来自动测定0.25~100毫克/升的氯化物。氯化物将硝酸盐催化转化为亚硝酸盐, 生成的亚硝酸盐与铬变酸反应生成有色物质, 于505毫微米处测定此有色物质。每小时可分析20个样品。Afghan和Ryan (2H) 还建议在铬变酸试剂内不应含有氯化物杂质, 以便得到可重现的与准确的结果。他们报导说, 不同制造厂生产的铬变酸试剂中含氯化物的量是不同的。

Ramirez—Munoz (17H) 介绍了用比色

法自动测定单个水样中5~250 ppm的氟化物。用银离子沉淀氟化物,于600毫微米处测量氯化银悬浮物的浊度。

Magyar和Kaufmann (13H)报导了用x-射线荧光光谱化学法测定水中的氟化物。首先用硫氰酸银与氟化物共沉淀的方法浓缩100毫升样品内的氟化物。并用同样的方法制取标准。重现性为3%。

Vis和Verheul (26H)用 α -粒子活化法测定天然水中的氟化物。检出极限为0.4 ppm,重现性为5%。Millero、Schrager和Hansen (14H)用温度滴定法测定海水的总硫酸盐含量、氯含量以及总碱度。测定氯含量的精确度为0.04%。

Boniface等人(7H)对六种测定地面水中氟化物的方法进行了统计比较。这些方法为:比色法、滴定法、荧光法及离子测量法(ionometric)。他们用标准溶液评价了这些方法的准确度与精确度。在确定最适用的方法以前,他们还考虑到了可能存在的干扰性离子。

Erdmann (9H)评价了Auto Analyzer (自动分析器)与氟化物离子选择电极联用自动测定氟化物的方法。用本方法及类似的手动方法分析了氟化物含量为0.04~7.75毫克/升的38个天然水样品。两种方法的测定结果平均相差0.026毫克/升。含铝量高于2毫克/升时对测定有干扰。每小时可分析30个样品。

Franke (10H)采用离子选择电极与茜素-氨羟络合剂-络合物两种方法测定被污染的水中的氟化物。后一种方法系先行蒸馏氟化物。两种方法的变异系数分别为13.2%及1.7%。

Banerjee (3H, 4H)介绍了用4,5-二羟基-3-((对-磺苯基)偶氮)-2,7-萘二磺酸(SP-ADNS)-钍色淀染料,容量法在实验室及现场测定水中氟化物的结果。在实验室中,样品经予浓缩后,为了防止氯化物的干扰,曾加入硫酸银以将其除去;氟化物则作为 H_2SiF_6 用蒸馏法分离。

Das等人(8H)用亚化学计量萃取法用

三甲基氟硅烷将自来水中的氟化物萃取到苯内,再行测定。用同位素稀释法用不含载体的氟化物添加剂-18进行测定。检出极限低于1毫克/升氟化物。Vander Mark和Das (24H)介绍了用放射分析法快速测定地面水中氟化物的方法。本方法取决于含氟化物-18添加剂的稀酸溶液内氢氟酸在玻璃吸收器上的化学吸附。检出极限为0.03微克/毫升。

为了用离子选择电极测定海水中的氟化物,Rix、Bond和Smith (18H)改进了添加标准物的方法,它不需要缓冲液及/或复杂的校正手续,可直接地、简便地进行测定。

Zeinalova、Morshina和Senyavin (28H)研究了用碘化物离子选择电极测定碘化物时碘的价态对测定的准确度及重现性的影响。碘-碘化物比高于10时,元素碘对碘化物的测定有干扰。碘酸盐的影响是显著的。他们提出了测定天然水中的碘化物及总碘的方法。

Lambert、Hatch和Mosier (12H)用分光光度法测定了水中2.5~40 ppb范围内的 IO_3^- 、碘及碘化物。他们是先用N-氯代琥珀酰亚胺处理样品,然后再把碘化物及游离碘全部转变为 IO_3^- 。加入无色的结晶紫后,它被 IO_3^- 氧化成有色的形式。研究了干扰问题。高于40 ppb的硝酸盐、高于10 ppb的氟化物、高于100 ppb的硫化物以及高于50 ppb的苯酚对测定均有干扰。亚硝酸盐与N-琥珀酰亚胺的反应可防止来自低于2 ppm的亚硝酸盐的干扰。

Wong和Brewer (27H)用中子活化法测定了海水中的碘化物。用强碱性阴离子交换树脂将碘化物从其它大多数阴离子中分离出来。用2 M的硝酸钠洗脱碘化物。在以元素钡为载体的过量钡(II)存在下,碘化物作为碘化钡沉淀并被浓缩。将沉淀物压片后进行分析。

Franks和Pullen (11H)提出在金属型的离子交换树脂上用液体色谱法分离各种类型的水中微量卤化物,再用Ag/AgCl电位感测器进行测定。

Belcher等人(5H)用分子发射模槽(molecular emission cavity)分析测定饮用