

小 结

二年来的试验得出如下初步结果:

一、水稻吸收土壤中的 $1-^{14}\text{C}$ 正十六烷是随土壤中正十六烷含量的增加而增加。每盆植株地上部的正十六烷的吸收率为 1.0—1.7%, 其中 0.1% 左右经植株转化再分配到籽实。

二、植株吸收的 $1-^{14}\text{C}$ 正十六烷大部分分布于营养器官, 小部分分布于生殖器官。它们在营养器官的分配上, 一般是下部的老叶和叶鞘较上部的含量多; 而在生殖器官各部位的分配上则无明显的差别。

三、500 微居里 $1-^{14}\text{C}$ 正十六烷处理的

盆栽土壤, 经水稻的一个生长季, 约有 1/3 仍以 $1-^{14}\text{C}$ 正十六烷残留于土壤中, 植株吸收的 $1-^{14}\text{C}$ 正十六烷, 绝大部分转化成更高级的碳水化合物, 其中仅有极微量仍以 $1-^{14}\text{C}$ 正十六烷存在。分配在籽实中的 ^{14}C , 约有 92% 转化为高级糖。

参 考 资 料

- [1] Udo, E. J., et Fayemi, A., A. J. Environ. Quality, 4, 537(1975).
- [2] Simard, R. G. et al., Analytical Chemistry, 23, 1384 (1951)
- [3] 辽宁省林业土壤研究所编译, 环境污染与生物净化(水—土壤—植物), 科学出版社, 133—157页, 1976年。

几种络合氰化物在不同预处理条件下分解率的比较

陈繁荣 涂洁莹 陈泽平 苗密芝

(北京市环境保护科学研究所, 北京大学技术物理系)

目前在氰化物的测定方法中, 水样的预处理方法, 国内大多数采用酒石酸— $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 预处理蒸馏法, 也有采用磷酸—EDTA 预处理蒸馏法, 以去除高沸点干扰物, 这种方法国内外都用来测定“总氰化物”。由于预处理方法不同, 测定结果所代表的组分就不同, 所以必须明确选定统一的预处理方法。我们对几种络合氰化物用两种不同预处理方法, 进行络合物分解率的比较实验。

一、酒石酸— $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 预处理蒸馏法

1. 原理

水样中加入酒石酸和 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$, 在 $\text{pH}=3-4$ 条件下, 进行加热蒸馏, 碱金属氰化物离

解出 HCN 。络合氰化物, 除 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 外, 其他大部分被 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 所固定, 形成金属氰络合物的锌盐沉淀, 仅部分络合氰化物离解出 HCN , 用 NaOH 吸收液收集。吸收液用 AgNO_3 容量法或异烟酸—吡唑酮比色法测定氰化物的含量。

2. 操作步骤

配制各种络合氰化物 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 、 $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ 和 $\text{K}_3[\text{CO}(\text{CN})_6]$ 的标准溶液。水溶液浓度以 CN^- 计皆为 1000 毫克/升。

取 2.5 毫升各种络合氰化物, 加 230 毫升蒸馏水于 500 毫升蒸馏瓶中, 将冷凝管出口处接一吸收管, 插入已盛有 20 毫升 2% NaOH 吸收液中, 使吸收管末端距离液面

5 毫米左右。然后,向蒸馏瓶中,加入 20 毫升 10% $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 溶液,使蒸馏液总体积为 250 毫升时浓度为 10 毫克/升。最后,加 1.0 克酒石酸,迅速盖上盖子,加热蒸馏。蒸馏速度控制在 2-3 毫升/分。

3. 条件试验

(1) 固定剂 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 加入量的影响

样品的铁氰化钾浓度均为 10 毫克/升。分别加入 10% $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 溶液 5、10、20 毫升。馏出液中氰根的含量,用 AgNO_3 容量法测定,并计算其回收率。结果列于表 1。

表 1 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 用量对氰回收率的影响

$\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 量(毫升)	20	10	5
回收率(%)	< 1	43.9	59.7

注:蒸馏液量 = 250 毫升,馏出液量 = 125 毫升,馏出速度 = 2-3 毫升/分

从表 1 看出,固定剂 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 的用量为 20 毫升时,是阻止铁氰络合物离解的最佳条件。

(2) 馏出液体积对回收率的影响

分别用 1000 毫克/升的五种络合氰化物标准溶液进行蒸馏。分别收集 125、100、75、50、25、10 毫升馏出液。用 AgNO_3 容量法和异烟酸-吡唑酮比色法测定离解的氰离子浓度,计算各络合氰化物的回收率。结果列于表 2。

由表 2 可以看出,馏出液体积为 50 毫升时, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的回收率达 95%,其他络合氰化物的回收率小于 0.3%,说明用 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 不能固定 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$,只能基本上固定 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 络合物。

(3) $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 对不同络合氰化物回收率的影响

加 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 固定不同络合氰化物,其氰的回收率结果列于表 3。络合氰化物浓度均为 10 ppm,馏出液量为 100 毫升,蒸馏速度为 2-3 毫升/分。

由表 2 可知,若不加 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$,则

表 2 馏出液体积对氰回收率的影响

馏出体积(毫升)	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 回收率(%)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 回收率(%)	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 回收率(%)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 回收率(%)	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 回收率(%)
125	未检出	0.33	0.59	0.72	100
100	未检出	0.23	0.47	0.53	99.5
75	未检出	0.18	0.36	0.51	97.9
50	未检出	0.103	0.26	0.26	97.1
25	未检出	0.052		0.19	96.9
10	未检出	0.022		0.013	74.6

表 3 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 对不同络合氰化物回收率的影响

	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$
加 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 回收率(%)	未检出	0.23	0.53	0.47	99.47
不加 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 回收率(%)	未检出	9.4	96.4	97.5	100

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 有 96% 以上离解;而 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 部分离解;仅 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 不离解。因此,加入 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 对于只测定游离氰来讲是必要的。但 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 几乎全部离解为氰根。

二、EDTA-磷酸预处理蒸馏法

1. 原理

水样中加入磷酸和 EDTA 溶液,在 $\text{pH} < 2$ 条件下,进行蒸馏。利用 EDTA 与金属离子络合能力强的特点,使络合氰化物易离解出 CN^- ,并在磷酸酸化的情况下,以 HCN 形式蒸馏出,用 NaOH 吸收液收集。然后用 AgNO_3 容量法或异烟酸-吡唑酮比色法测定氰的含量。

2. 操作步骤

同上法,EDTA 加入量为 10% 的 H_3PO_4 10 毫升。

3. 条件试验

(1) 馏出液体积对络合氰化物回收率的影响

结果列于表 4。馏出液体积为 50 毫升时,除铁氰化物以外,其它络合氰化物的回收率可达 95% 以上。增加馏出液体积,可得更高的回收率。

(2) 加 EDTA 对回收率的影响

结果列于表 5。加与不加 EDTA 回收率相差不大。这个结论与文献^[1] 结论一致。其原因是由于酸度太大;在我们的实验条件下,使 EDTA 的络合能力减弱。

表 4 馏出液体积对络合氰化物回收率的影响

馏出液量(毫升)	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 回收率(%)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 回收率(%)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 回收率(%)	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 回收率(%)	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 回收率(%)
125		98.2	99.9	99.5	100
100		97.6	99.9	99.4	100
75	0.60	97.5	99.9	99.2	99.5
50	0.032	95.4	97.0	98.9	99.2
25	未检出	85.5	95.0	98.0	98.2
10	未检出	57.2	56.5	82.0	87.1

表 5 EDTA 对回收率的影响

	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$
加 EDTA 回收率(%)	未检出	97.6	99.9	99.4	100
不加 EDTA 回收率(%)	未检出	96.6	98.3	97.3	100

三、结果和讨论

在测定氰化物的过程中,预处理很重要,它不仅能将氰化物转化为氰氢酸形式,而且

能去除许多高沸点杂质,有利于氰化物的测定。由于预处理方法不同,测定结果所代表的组分就不同。用 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ -酒石酸蒸馏法测得的氰化物是全部游离氰和部分络合氰化

物。用 EDTA-磷酸蒸馏法测得的氰化物是全部游离氰和绝大部分络合氰化物。

虽然络合氰化物毒性比游离氰小,但它在一定条件下(含酸废水或阳光照射)可离解

为游离氰化物,而呈现毒性。因此,有必要进行总氰化物的测定,以弥补只测定游离氰的不足。

沉淀吸附载带法处理含铀废水的研究

李春鸿 刘跃田

(中国科学院吉林应用化学研究所)

铀不仅是 α 射线的放射体(半衰期长达 4.5×10^9 年),且其子体也有剧毒。因此含铀废水必须进行处理,使废水中的含铀量降低到国家允许排放标准(0.05 毫克/升)以下。

根据这种情况,我们分析了含铀废水中的各种成份,其中含有铁、铈、锰等阳离子以及 CO_3^{2-} 等阴离子。我们想找出一种利用废水中原有成分,来处理含铀废水的方法。为此,我们研究了氢氧化铁、氢氧化铈(III、IV)、氢氧化锰作载体处理含铀废水的各种条件和影响因素。一般当废水中含有碳酸根时,由于它能与铀生成稳定的络合物,铀的吸附率显著下降,以致有时使沉淀吸附载带法完全失效。为消除碳酸根的影响,曾用加酸煮沸的方法去除碳酸根,但该方法由于反应产生大量的 CO_2 气体,容易冒出反应容器而难以操作。因此我们采取直接利用废水中的碳酸根,在废水中加入钙离子,以碳酸钙或氢氧化钙的形式进行沉淀,把铀吸附下来达到去污的目的。

实 验 部 分

(一) 试剂和仪器

试剂

1. 铀溶液: 由硝酸铀酰配制,用 NH_4OH 沉淀的重量法标定浓度(23.30 毫克铀/毫升)。其它浓度的溶液均由此溶液稀释制得。

2. 铁溶液: 由分析纯 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制,铁浓度为 10 毫克/毫升。

3. 铈溶液: 用硝酸铈铵配制,铈(IV)浓度为 10 毫克/毫升;用 CeCl_3 配制,铈(III)浓度为 10.96 毫克/毫升。

4. 锰溶液: 用硝酸锰配制,锰浓度为 10 毫克/毫升。

5. 0.5% NaNO_3 溶液。

6. 钙溶液: 用分析纯硝酸钙,以称量法配制。浓度用草酸钙沉淀后以 KMnO_4 滴定的方法标定。

7. CO_3^{2-} 溶液: 用分析纯无水碳酸钠,以称量法配制。用酸碱滴定法标定 CO_3^{2-} 浓度。

8. 其它药品均用分析纯试剂。

仪器

1. 分光光度计(72 型), 2 厘米厚玻璃液槽。

2. pH 计,雷磁 25 型,玻璃电极。

(二) 实验方法

1. 实验均在 100 毫升小烧杯中进行。在烧杯中依次加入一定量之 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 NaNO_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液(或铈、锰溶液)。 NaNO_3 溶液的加入是为了帮助 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝聚。实验证明: 每 30 毫升实验溶液中加入 1 毫升 0.5% 的 NaNO_3 足够使生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 具有很好的沉降速度。低于此值沉