

的相符。钼的回收率为 87—110%。

12. 土壤中钼的测定

根据土壤中钼的含量,准确称取 0.050 至 0.500 克已研细的样品于 50 毫升锥形瓶中,用少许去离子水润湿样品,再用硝酸—高氯酸—硫酸处理(操作步骤同粮食样品),待硫酸冒烟、硝酸赶尽后冷却,往锥形瓶内加去离子水约 10 毫升,摇匀,样品溶液经定量滤纸过滤以除去白色硅酸沉淀,滤液接于已盛有 10 毫升 1:1 硫酸的 50 毫升分液漏斗中,用水洗锥形瓶内壁及沉淀,洗液并入分液漏斗内,最后水相总体积为 50 毫升,硫酸浓度为 6 N。继而以 BPHA-氯仿溶液进行萃取,操作如上述。分析结果示于表 4,与极谱法测定结果相符。钼的回收率为 90—

125%。

注:水,土壤和粮食中钼的极谱法结果由陆毅仑同志提供,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Muzzarell, R. A. A. and Rochatti, R., *Analyt. Chimica Acta*, **64**, 371 (1973).
- [2] Henning, S. and Jackson, T. L., *At. Absorption Newslett.*, **12**(4), 100 (1973).
- [3] Schweizer, V. B., *At. Absorption Newslett.*, **11**(6), 137 (1975).
- [4] Sturgeon, R. E. et al., *Anal. Chem.*, **18**(12), 1792 (1976).
- [5] Johnson, D. J. and West, T. S., *Anal. Chim. Acta*, **66**, 171 (1973).
- [6] 倪哲明,朱仲芬,梁树权, *化学学报*, **29**(4), 249 (1967).

水中苯胺类化合物的分光光度测定法

慈 云 祥

(北京大学化学系)

低含量苯胺类化合物的比色测定常采用重氮偶合比色法。苯胺类化合物在酸性介质加亚硝酸钠重氮化后,可以用酚类为偶合剂,偶合显色反应常在碱性介质进行^[1];以苯胺类为偶合剂,偶合显色反应在酸性介质进行^[2-4]。芳胺类偶合剂中以 N-(1-萘基)-乙二胺和 N-(1-萘基)-N-二乙基丙基二胺等灵敏性更好^[5]。我们选用 N-(1-萘基)-乙二胺为偶合剂,以苯胺为代表进行条件试验。

一、试剂及仪器

1. 苯胺标准溶液:用苯胺配成 0.10 毫克/毫升和 10.0 微克/毫升标准溶液 (0.1 N HCl 溶液)。

2. KHSO₄ 固体粉末:100 克 KHSO₄ 加 1 克 KBr 研成粉末。

3. Na₂CO₃ 固体粉末。

4. 亚硝酸钠:5% 的水溶液。2.5% 的 NaNO₂-NaCl 粉末 (2.5 克 NaNO₂ + 97.5 克 NaCl 研成粉末)。

5. 氨基磺酸铵:2.5% 水溶液。25% 的 NaCl 粉末 (25 克氨基磺酸铵 + 75 克 NaCl 研成粉末)。

以上试剂皆为二级。

6. N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐 (简称 NEDA):2% 的水溶液。10% NEDA-NaCl 粉末 (10 克 NEDA + 90 克 NaCl 研成粉末)。

7. 聚己内酰胺粉末:100 克聚己内酰胺纤维(剪短)溶于 600 毫升冰醋酸中 (60°C)。冷却、过滤,用蒸馏水洗至中性,晾干后在 60°C 烘 2 小时,研成粉末。

8. 聚己内酰胺纤维脱色管:直接装入玻

璃柱(柱长~20厘米,内径1.5厘米)用1N HCl 浸泡1小时,用水洗到中性。

9.72型分光光度计。Unicam SP 1700 分光光度计。

二、分析步骤和工作曲线

取样品溶液(含苯胺0.5—30微克),于25毫升比色管中,加去离子水至刻度,用固体 KHSO_4 或 Na_2CO_3 调pH 1.5—2,加1滴5% NaNO_2 溶液(或加2.5% $\text{NaNO}_2\text{-NaCl}$ 固体粉末~0.1克),摇匀,放3分钟后,加0.5毫升2.5% 氨基磺酸铵溶液(或25% 氨基磺酸铵-NaCl 粉末~0.2克),摇匀放2分钟,加1毫升2% NEDA 溶液(或加10% NEDA-NaCl 粉末~0.2克),摇匀,发色30分钟,在545毫微米用2厘米液槽,以不加NEDA 的水样为参比测吸光度。按这一步骤绘制工作曲线,示于图1。

上述步骤适用于地表水和井水。若工业

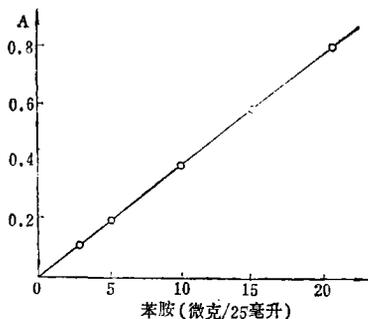


图1 工作曲线(545毫微米, $l=2$ 厘米)

废水颜色很深,且含酚量高于200毫克/升时,需进行前处理。先脱色过滤,然后将滤液通过强碱性阴离子交换树脂柱脱酚,再进行测定。

三、实验结果和讨论

1. 条件试验: 结果列于表1。

酸度影响的实验结果(图4)表明,最佳酸度为0.005—0.05N (H_2SO_4 或 HCl)。但从发色时间看,硫酸介质20分钟发色完全,而

盐酸要大于30分钟,故选用前者。

温度影响(图5)是该方法的一个缺点。在22—30°C 范围内,不受温度变化影响。在环境温度变化不定时,可以采用加入法排除温度影响。

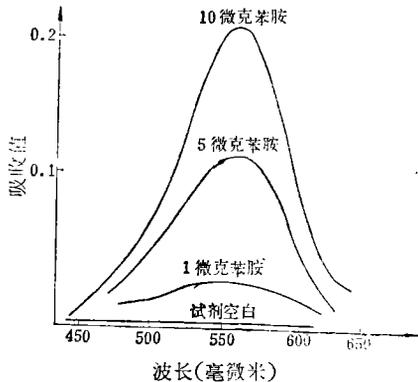


图2 吸收光谱

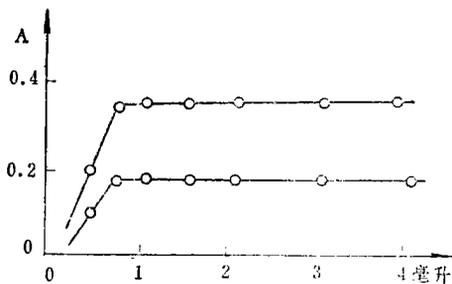


图3 N-(1-萘基)-乙二胺浓度影响

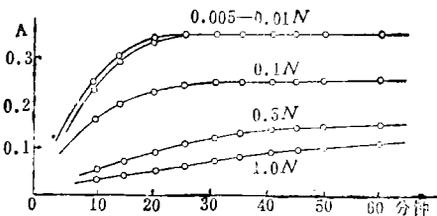


图4 硫酸浓度和发色时间影响

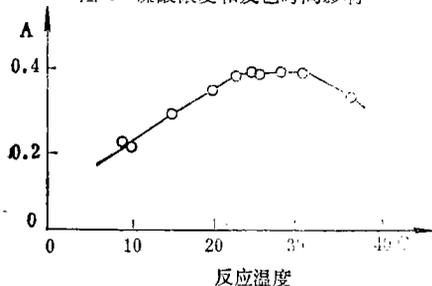


图5 反应温度影响

表 1 条件实验结果

实验项目	范围	选用条件	附图号	备注
吸收光谱	λ_{max} 556nm	545nm	2	
N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐用量	2%的水溶液 ≥ 0.8 毫升	2%水溶液 1 毫升	3	
酸 度	H ₂ SO ₄ (HCl) 0.005—0.05N	H ₂ SO ₄ 0.01—0.05N	4	
发色时间	H ₂ SO ₄ 20 分钟 HCl > 30 分钟	H ₂ SO ₄ 30 分钟	4	
反应温度	22—30℃	室 温	5	采用标液加入法不受温度影响

表 2 回收实验结果

苯 胺 (微克)		平均值 \bar{x}	$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta x^2}{N-1}}$	σ/\bar{x}	回收率 (%)
加 入	回 收				
2.50	2.50, 2.55, 2.50, 2.55, 2.40, 2.40*, 2.75*, 2.40*	2.46	0.08	0.03	98.4
5.00	5.00, 4.90, 4.80, 4.90, 4.90*, 4.80*, 5.10*	4.91	0.10	0.02	98.2
10.00	9.80, 10.00, 10.00, 10.10, 10.10	10.00	0.12	0.01	100.0
5.00 (固体试剂)	5.00, 5.00, 5.00, 5.10, 5.00, 5.00, 5.00, 5.00 5.00, 4.80, 4.90, 4.90, 4.90*, 5.20*, 5.10*	5.01	0.11	0.024	100.2

* 自来水中加入回收

表 3 苯酚的干扰及消除干扰实验结果

苯酚加入量 毫克/升	苯 胺 (微克)			苯酚加入量 毫克/升	苯 胺 (微克)		
	加 入	测 得	偏 差		加 入	测 得	偏 差
未通过树脂柱				通过树脂柱			
20	5.00	5.00	0.00	0	1.00	0.91	-0.09
40	5.00	5.00	0.00	0	1.00	1.15	+0.15
80	5.00	5.10	+0.10	0	5.00	4.91	-0.09
120	5.00	5.40	+0.40	0	5.00	5.05	+0.05
160	5.00	5.40	+0.40	0	10.00	9.80	-0.20
240	5.00	5.60	+0.60	0	10.00	9.70	-0.30
50	10.00	9.70	-0.30	0	10.00	10.00	0.00
50	10.00	10.20	+0.20	500	5.00	5.00	0.00
100	10.00	9.90	-0.10	500	5.00	5.20	+0.20
100	10.00	10.00	0.00	500	5.00	5.25	+0.25
100	10.00	10.30	+0.30	2000	3.00	3.00	0.00
200	10.00	10.60	+0.60	2000	3.00	2.25	-0.05
500	3.00	5.60	+2.60	2000	3.00	3.30	+0.30
1000	3.00	8.00	+5.00				

2. 回收实验: 结果列于表 2.

系数为 3%.

回收率为 98.2—100.2%. 回收的变动

3. 酚的干扰和清除酚干扰实验: 结果列

于表 3。

由表 3 看出, 苯酚含量高于 200 毫克/升, 对苯胺的测定有明显干扰。但将苯酚及苯胺溶液 (pH 1.5-2) 通过 (流速~7 毫升/分) 强碱型阴离子交换树脂柱 (柱长 20 厘米, 内径 1.5 厘米), 苯酚几乎定量被树脂吸附, 而苯胺完全不被吸附。利用这方法可以消除苯酚的干扰。

4. 脱色实验: 水质活性碳能脱色, 但苯胺几乎被定量吸附; 骨质活性碳和聚己内酰胺 (粉末和纤维) 只吸附染料废水中的颜色,

表 4 染料废水中苯胺类化合物的测定

样品来源及编号	取样量毫升	苯胺(微克)		样品苯胺含量毫克/升	苯胺加入回收%
		加入	测得		
生化处理前废水	①	0	17.2	17.2	
		0	16.7	16.7	
		5.0	22.1	17.1	102
		10.0	20.4	16.4	98
		15.0	31.5	16.5	99
		20.0	38.3	18.3	104
		25.0	40.6	15.6	97
		30.0	46.8	16.8	100
		0	18.4	18.4	
	②	0	18.3	18.3	
		0	19.0	19.0	
		10.0	27.8	17.8	92
		10.0	28.6	18.0	100
		10.0	29.0	19.0	104
		10.0	29.0	19.0	104
生化处理后出水	③	0	5.1	5.1	
		0	5.3	5.3	
		5.0	9.8	4.8	
		5.0	10.1	5.1	
	④	0	3.0	1.2	
		0	3.0	1.2	
	⑤	0	8.0	1.2	
		0	3.1	1.55	
		0	2.9	1.45	
		2.5*	0	1.3	0.52
		0	1.4	0.56	

表 5 方法对比实验结果

样品号	测得苯胺量(毫克/升)			
	萘乙二胺法	H 酸法		
		蒸出液	残留液	总含量
7	40.60	38.20	4.00 (2.40)*	42.20
	41.20	37.80	4.10 (2.20)*	42.20
	41.20	38.10	4.50	42.60
8	41.90	34.00	4.90 (2.70)*	38.90
	42.40	34.00	5.10 (3.20)*	39.00
	42.40			

* H 酸法结果

表 6 其它苯胺类化合物发色实验结果

化合物名称	颜色	
	萘乙二胺法	H 酸法
对硝基苯胺	紫红 $\lambda_{max} = 545nm$	不显色
邻氯对硝基苯胺	紫红 $\lambda_{max} = 530nm$	紫色
2,4-二硝基苯胺	红色 $\lambda_{max} = 520nm$	不显色
2,6-二氯对硝基苯胺	橙色	不显色
6-溴-2,4-二硝基苯胺	不显色	不显色
1-氨基蒽醌	兰紫	不显色
2-氨基蒽醌	兰紫	不显色

不吸附苯胺。

5. NaCl、K₂SO₄ 干扰实验: 为了试剂固体化, 作了 NaCl 及 K₂SO₄ 干扰实验, 结果表明, 大量的 NaCl (5 克/25 毫升) 及 K₂SO₄ (1 克/25 毫升) 对苯胺光度测定无干扰。因此选用固体 KHSO₄ 和 Na₂CO₃ 为酸度调节剂, 选用固体 NaCl 为所用试剂固体化的稀释剂。

6. 样品测定: 结果列于表 4

染料废水中, 苯胺类化合物含量较高, 只需取 1.0 毫升水样, 因此, 测定前可免去脱色和脱酚步骤。

7. 不同测定方法对比实验: 结果列于表 5。

5.

由表 5 看出 H 酸法比萘乙二胺法所得结

果低。这可能因为H酸法必须预先蒸馏分出苯胺类化合物,再进行测定,由于部分沸点较高的苯胺类化合物不能蒸出,所以该法测定结果偏低。

染料厂污水中可能含有其它苯胺类化合物,在苯胺发色的条件下进行了发色试验,结果列于表6。由表6中可以看出,除6-溴-2,4-二硝基苯胺外,都能与萘乙二胺显色。因此,用萘乙二胺法测定染料厂污水中苯胺类化合物总量是有一定代表性的。而H酸法只

有邻氯对硝基苯胺显色,这可能是该法测定结果偏低的另一原因。

参 考 文 献

- [1] Беляков, А. А., Труды Комиссии по Аналит. Хим., 11, 438 (1960).
- [2] Goodyear, J. M., J. Am. Pharm. Assoc., 33, 129 (1944).
- [3] Tarnoky, A. L., Brews, V. A., Biochem. J., 45, 508 (1949).
- [4] Eckert, H. J., Biol. Chem., 148, 199 (1943).
- [5] Daniel, J. W., Analyst, 86, 640 (1961).

表面活性剂法处理电镀废液的研究

南京大学仪器厂电镀车间 化学系电镀组

一、镀铬废液的处理和回收

铬在废液中主要以三价和六价两种状态存在。三价铬的毒性一般认为较小,六价铬已确证是一种严重的环境污染物,早在1827年就有毒性的报告了,随后又陆续报告它会引起鼻穿孔、皮肤溃疡和肺癌等^[1,2]。很稀的含铬废水(1.0毫克/升)就可使鱼类死亡,水中含铬酸浓度在5—6毫克/升时就会使农作物枯死。这样,含铬污水的处理就成了保护环境的刻不容缓的任务,我国在1973年已规定六价铬废水的排放标准为0.5毫克/升。

目前国内外含铬废水的处理方法有化学还原法、电解法、离子交换法、钡盐沉淀法、铁氧体法、电渗析法和反渗透法等^[3]。后两种方法国内还处于研究试验阶段。而化学还原法、电解法和离子交换法在国内应用已较普遍,不少单位已进行了大规模的运转试验,取得了一定的成果,但也都存在一些问题。

上述各种处理方法还存在共同的问题,即处理对象不是着眼于带出的镀液,而是着

眼于大量稀释后的含铬废水,这样处理量很大。

为了寻找一种简单易行,投资少,见效快,不产生废渣又无二次污染的处理方法,我们研究了表面活性剂处理法,对镀铬废液和镀镍废液的处理和回收,进行了试验与研究。此法特点是:设备简单上马快,占地面积小,成本低,操作简便效果好,生产回收一步齐。

(一) 方法原理与工艺流程

镀件带出的铬镀液,是由带负电荷的多铬酸阴离子组成的,具有很强的极性,它很易溶于水,也容易附着在极性的金属工件上,只有用大量的流动水才能将它洗净,这就是大量含铬废水的来源。我们利用表面活性剂可以降低表面张力的特性,经过筛选和实际考察比较,决定采用以下的工艺流程。

镀件出槽时沾在镀件上的镀铬液,经回收槽(I)和(II)的水洗之后,浓度已大大降低,因此镀件上只沾上与回收槽(II)相同浓度的稀铬液。当镀件从槽(II)取出进入活化