

表 5 用两种方法对几种样品 ^{137}Cs 含量的测定结果的比较

样品名称	用 量 g	^{137}Cs 含量 ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)		相对误差%
		标准分析法 ^[2]	本 方 法	
8010 土壤	5	10 $\pm$ 1	13 $\pm$ 2	+30.0
779 灰样	5	30 $\pm$ 8	37 $\pm$ 1	+26.7
污染土壤	5	(1.56 $\pm$ 0.15)10 ⁴	(1.73 $\pm$ 0.01)10 ⁴	+10.9
污染水	200	38.5 $\pm$ 1.0	42.0 $\pm$ 1.2	+9.1

见表 5。由表 5 可见,对于 ^{137}Cs 含量稍高的环境样品(8010 土壤、779 灰样),用本方法分析结果比标准分析法高约 30%;而对 ^{137}Cs 含量较高的模拟污染样品的测定,两种方法所得分析结果的相对误差只有 10%。这表明本方法不仅可以满足污染样品 ^{137}Cs 的测定需要,而且对某些含量较高的环境样品的测定也是可行的。

四、小 结

(一) 本方法采用市售分析纯试剂 磷 钼 酸 铵 制 做 的 垫 层 作 为 ^{137}Cs 的 分 离 和 测 量 形 式,操作步骤简单,3 小时便可得到测定结果,达到了快速测定的要求。

(二) 全程回收率较高,样品源自吸 收

小。方法灵敏度在用 HF-408 定标器测量时:对水和土壤分别达 8.6 和 370 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$,完全可以满足污染样品 ^{137}Cs 检测的需要。

(三) 本方法所用的仪器、设备、试剂简单,廉价易得,便于推广使用。

参 考 文 献

- [1] 稀土金属应用编写组,稀土元素的应用,上册 68 页,冶金工业出版社,1977 年。
- [2] 中华人民共和国卫生部,食品卫生检验方法,放射卫生部分,19 页,技术标准出版社,1978 年。
- [3] 陈小华等,中华放射医学与防护,(1)47(1980)。
- [4] 中华人民共和国国家标准,食品卫生标准 GB 54-81 103 页,1982 年。
- [5] 中华人民共和国国家标准,放射防护规定 GB 8-74 16 页,1974 年。

(收稿日期:1988 年 6 月 1 日)

废水中游离氰根的动态分离与比色测定

曾廷玉 周德隶 何 瑶*

(四川省天然气化工研究所 永川试验站)

废水中微量氰根的常规测定,需使氰化物以氢氰酸形式蒸出与其它组份分离,然后测定,这种分离方式不可避免地使某些络合氰化物部份分解使游离氰根的结果偏高^[1]。本文研究了吹脱分离^[2]与比色测定联用,使 S^{2-} , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 等均不干扰测定,从而使废水中游离氰根的比色测定结果的准确度有了提高。

实 验 部 分

一、试剂

1. 除异烟酸为化学纯试剂外,其余试剂均为分析纯。

2. 标准氰化物溶液的配制与标定均按文

* 为重庆市化工局职工大学应届毕业生。

献^[1]所述手续。

3. 本文所用纯水均为去离子水, 比电阻为 $0.5\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

二、仪器

1. 迴旋式动态分离器 在文献^[2]所示基础上略加修改, 如图 1 所示。它为实际应用的分离器示意图, 比文献^[2]报导的多了一个具磨砂玻塞的进样口, 为移液管取样时进样用。环形容器要求能容纳 6ml 液体, 5ml 水样, 1ml 酸。玻璃材质采用 95# 料。

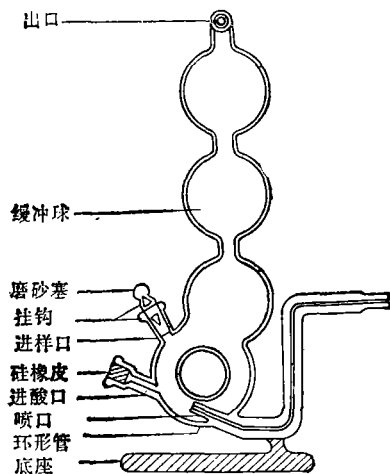


图 1 迴旋式动态分离器

2. 分离装置联接 分离装置联接如图 2 所示。

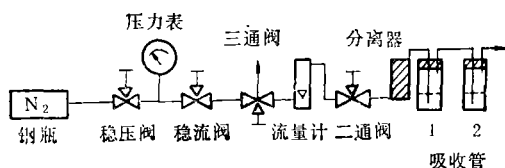


图 2 吹脱装置示意图

吸收管 1 采用 50ml 具塞比色管, 内装 8ml 0.02mol NaOH 溶液, 吸收管 2 亦采用 50ml 具塞比色管, 内装去离子水。

三、操作手续

1. 游离氰根的分离 取 25ml 测过 pH 及色度的水样, 加 1 粒固体 NaOH , 溶解后加

0.25g 乙酸铅, 摇匀, 干过滤; 准确吸取 2-5ml 滤液放入分离器的环形容器中, 塞好玻塞, 按图 2 联入, 用注射器向环形管中注入 1ml 磷酸, 先后打开二通阀与三通阀, 以 520ml/min 的流速吹气 10 分钟, 关闭三通阀, 取下吸收管 1 内的导气玻管, 用 0.02mol NaOH 洗净, 取下吸收管 1, 待测。

2. CN^- 的比色测定: 向吸收管 1 滴入 1 滴 0.1% 酚酞溶液^[3], 用 0.1mol HAc 溶液调至刚褪色, 按文献^[1]用异烟酸-吡啶啉酮比色法进行测定。

3. 计算: 根据标准系列如 CN^- 浓度的相应消光值 A , 求出一元线性回归方程 $A = bx + a$ 中的 a 与 b , 然后按下式计算水样中 CN^- 浓度:

$$\text{CN}^-(\text{mg/l}) = \frac{A - a}{b \cdot V}.$$

式中: A ——水样吸光度; b ——回归方程斜率, μg^{-1} ; a ——回归方程常数项; V ——取样体积 ml。

结果与讨论

一、吹脱条件

1. 采样量的确定 工业废水中 CN^- 最高允许排放浓度第一级规定为 0.5mg/l , 第二级规定为 1mg/l ^[4], 这是允许排放与否及收费与否的临界值; CN^- 的比色测定中, 1cm 光径, 在 638nm 波长时, $4\mu\text{g}/25\text{ml}$ CN^- 的吸光度在 0.5—0.6 之间, 若 5ml 采样时, 可得到在 0.5mg/l CN^- 时的较小读数误差, 据此, 确定 5ml 为最高取样量。

2. 吹脱时间的确定 文献^[2]介绍平均吹脱度 η 与吹脱时间的关系服从模式 $\eta = 1 - e^{-\frac{k}{t}}$, 若 k 取 $\ln 0.05$, t 吸 10 分钟, 则 $\eta \approx 26\%$; 这说明若吹脱时控制 $\eta \geq 26\%$, 吹脱时间 ≤ 10 分钟, 就可使 $\geq 95\%$ 的 CN^- 呈 HCN 被吹出。表 1 的结果证明了这一结论 η 的大小是 V_L/V_g , T 及酸量影响的综合值, 亦说明控制这三个条件中的任二个比

较容易达到较大的 $\bar{\eta}$ 值。三条件中,在不具备温控设备的情况下, V_L/V_g 及酸量是可控的, T 不可控。若在较低室温下,可采用提高酸量的办法,使吹脱时间降低,表 2 的结果证明了这一点。

因此,在较低室温时,可望采用提高酸用量与降低 V_L/V_g 来提高 $\bar{\eta}$, 以达到 $t \leq 10$ 分钟时,吹脱 $\geq 95\%$ 的 CN^- , 结果见表 3。综上所述,当室温 $\geq 20^\circ\text{C}$ 时,控制 $V_L/V_g = 11.5\%$, 酸量 $V/V = 1:5$ 时,吹脱时间为 10

分钟,室温 $< 20^\circ\text{C} \geq 10^\circ\text{C}$ 时,控制 $V_L/V_g = 7.2\%$, 酸量 $(V/V) = 1:4$ 时,吹脱时间为 10 分钟,已能满足分析要求。

二、干扰及其消除

文献^[1]介绍了 S^{2-} 对 CN^- 测定的影响,本文不赘述。只讨论通常易存在的 SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 及 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的干扰(见表 4)及其消除(见表 5)。文献亦介绍了消去上述离子的干扰可采用锌盐法与铅盐法^[1], 干扰消去的能力比较于表 5 表 5 结果表明铅盐

表 1 $\bar{\eta}$ 与 t 的关系

加入 CN^- 量 (μg)	吹脱次序 (min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Σ (μg)
3.00	每次吹出 CN^- (μg)	0.85	0.62	0.43	0.30	0.20	0.17	0.12	0.08	0.07	0.05	2.84
	相应的 $\bar{\eta}$ 值 (%)	28	29	28	27	25	28	28	26	30	32	$\bar{\eta}$ 28

注: $V_L/V_g = 11.5\%$, $T = 20^\circ\text{C}$, 酸量: $V/V = 1:5$ 。

表 2 酸量对吹脱时间的影响

酸 量 (V/V)	吹脱时间 (min)	$\bar{\eta}$ (%)	加入 CN^- 量 (μg)	回收 CN^- 量 (μg)
1:5	10	28	3.00	2.84
1:1	6	53	3.00	2.98

注: $V_L/V_g = 11.5\%$, $T = 20^\circ\text{C}$ 。

表 3 室温对吹脱时间的影响

室 温 ($^\circ\text{C}$)	吹脱时间 (分)	$\bar{\eta}$ (%)	加入 CN^- 量 (μg)	回收 CN^- 量 (μg)
15	6	49	2.34	2.32
12	10	36	2.34	2.32

注: $V_L/V_g = 7.2\%$, 酸量: $V/V = 1:4$ 。

表 4 共存离子的干扰

加入离子	加入量 (μg)	干扰程度相当 CN^- 量 (μg)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	10	0.069
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	10	0.117
SCN^-	10	0.069

表 5 干扰的消除

除干扰剂	CN ⁻ (μg)	S ²⁻ , SCN ⁻ , [Fe(CN) ₆] ³⁻ , [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 各 (μg)	回收 CN ⁻ (μg)
锌 盐	1.00	100	1.42
	3.00		3.40
铅 盐	1.00		1.02
	3.00		3.03

表 6 本法的精度*

测定次数	1	2	3	4	5	6	$\bar{x}$	S	C.V.(%)
标样测值 μg	2.96	2.99	2.87	2.92	3.01	2.98	2.96	0.052	1.8
某水样测值 mg/L	0.70	0.70	0.71				0.71	0.0058	0.82

* 标准 CN⁻ 加入量 3.00 μg .

表 7 在某地废水样中加标回收

水样含 CN ⁻ (μg)	加入 CN ⁻ (μg)	测得 CN ⁻ (μg)	回收 CN ⁻ (μg)
0.33	1.00	1.30	0.97
	3.00	3.16	2.83

表 8 某地废水样实测结果

样 号	1	2	3	4
本法结果 (mg/L)	0.71	0.21	0.16	0.56
微库仑法结果 (mg/L)	0.731	0.253	0.148	0.606

对消除上述干扰离子能力强。

三、本法的精度与准确度

1. 精密性: 表 6 列出了本法测 CN⁻ 标准溶液时的精度与实测某地某个水样时的精度, 结果是满意的。

2. 本法的准确度: 采用对某地废水样的加标回收与用本法和微库仑法测某地废水样两种方式来考察本法的准确度, 结果分别列于表 7 与表 8; 两表的结果表明, 本法的准确度是令人满意的。

四、结语

1. 本法提高了水中游离氰根测定的准确

度, 降低了分离时间;

2. 本法精密、快速、准确;

3. 回旋式动态分离器结构简单, 烧制容易, 价格低廉, 易于推广。

参 考 文 献

- [1] 污染源统一监测分析方法编写组,《污染源统一监测分析方法 废水部份》p. 84, 技术标准出版社 1983年8月第1版。
- [2] 王先明、曾廷玉,《分析仪器》251(1988)
- [3] 污染源统一监测分析方法编写组,《污染源统一监测分析方法——废气部份》p62—63, 技术标准出版社 1983年第一版。
- [4] G.B. 4281-84, 单行本。

(收稿日期: 1988年8月1日)