

苗对汞污染的生理反应更为敏感,从而为汞污染的植物生理学监测提供了理论依据。

植物呼吸强度变化是一系列酶促反应的结果,而污染环境常常引起酶的变化。资料介绍了 SO_2 对植物过氧化物酶活性有促进作用^[1,2],但对 SO_2 引起植物过氧化物酶活性提高的生理意义还不十分清楚。余叔文等^[6]认为 SO_2 伤害植物主要是它的氧化作用。但关于汞对植物伤害原因的资料还比较少。本试验观察到较高浓度汞处理的小麦幼苗生长迟缓,发育不良,幼苗和根系生长受到了严重的抑制,叶绿素含量降低,叶绿素 a 与 b 的比例发生明显的改变,呼吸强度受到了严重的影响,过氧化物酶同工酶谱带明显增加,以及蛋白质氮含量减少*等事实,都说明了汞对植物的危害与生理功能的变化有着密切的关系。

李振国等^[4]和 Kovacs 等^[7]的研究结果认为 SO_2 和低温处理小麦可使过氧化物酶活性提高,并在诱导后出现新的同工酶谱带。本试验观察到经汞处理后小麦幼苗过氧化物

酶同工酶的活性发生了变化,同工酶谱带明显增加,以及幼苗呼吸增强等现象,似乎是逆境条件下植物生理功能变化的共同特点,这也许是植物抵抗不良环境的一种本能的生理反应,或者说它是植物生长受阻、新陈代谢遭受严重破坏之前的一种生理效应的标志。这一点对利用酶学指标进行汞污染的监测具有重要的理论与实用价值。

主要参考文献

- [1] Arnon, D. T., *Plant Physiol.*, **24**(1), 1(1949).
- [2] Liu, E. H., *Anal Biochem.*, **56**, 149(1973).
- [3] Alberte, R. S. et al., *Plant Physiol.*, **56**, 317 (1975).
- [4] 李振国等,植物生理学报,**7**(4),363(1981)。
- [5] Horsman, C., et al., *Environ. Pollution*, **8**, 123 (1975).
- [6] 余叔文等,科学通报,**24**,1145(1980)。
- [7] Kovacs, I., *Biochem. Physiol. Pflanzen*, **173**, 327(1978).

(收稿日期 1988 年 6 月 12 日)

* 张志杰等,第五次全国植物与环境保护学术讨论会论文摘要,67(1985)。

化学耗氧量 (COD) 自动分析仪的研制

朱万森 吴性良 马 林 徐华华 张 哲 陈剑宏

(复旦大学化学系)

摘要 本文研制了一种新型的 COD 自动分析仪,以抽气泵为动力,通过时间控制系统程序控制管路中各电磁阀,依次完成试剂和样品的定容、取样、消化、光度法测量和清洗等程序动作,周而复始地自动完成 COD 的测定全过程。本法快速,每小时可分析 5—8 个样品,方便和节省试剂等优点,用该仪器对模拟样品和实际样品进行了测定,数据与标准方法相吻合。该仪器精密度良好,连续 10 次测定的变异系数为 1.9%。

化学耗氧量 (COD) 是指在一定条件下,水体中还原性物质被化学试剂氧化时所消耗的氧量。它是工业废水和天然水水质的有机物污染程度的指标之一。

测定 COD 的标准方法有高锰酸钾法

(简称锰法)和重铬酸钾法(简称铬法)。锰法适用于一般水样的测定,遇到较复杂的工业废水时,铬法比锰法更为适用。

标准铬法测定 COD 虽被广泛采用,但却有着消化时间长,耗费试剂多,操作麻烦等

缺点。为了缩短消化时间,已有许多人对此进行了研究。Jeris^[1] 1967 年提出了快速消化法,1970 年 Wells^[2] 和 Leithe^[3] 又先后对其方法作了改进,使得这一方法已成为实用的测定方法。同时,在采用仪器进行 COD 测定方面,国内外也有了研究和报道。但不少方法^[4-6] 都是限于将消化过程和测量过程分离开来,并不能从根本上改变标准方法的缺点,也不能达到自动监测的要求。

为此,我们研制了采用快速消化法的 COD 自动分析仪,该仪器能自动完成洗涤、取样、铬法快速消化等步骤,最后自动完成分光光度法的测量,达到了快速、连续和自动测定 COD 的目的。

仪器装置部分

仪器的设计是以抽气泵为动力,通过时间控制系统控制管路中各电磁阀的动作,依次完成“洗涤”、“准备”、“取样”、“溢流”、“反应”和“测量”六个程序,周而复始地自动完成 COD 的分析过程。

仪器装置的总体结构表示如下:

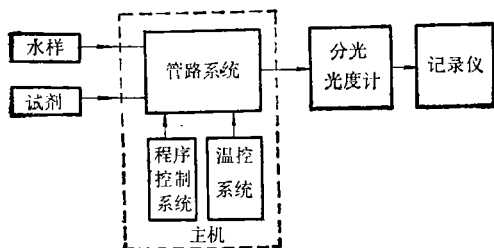


图1 仪器装置总体结构示意图

一、管路设计

仪器总的管路是由定量管、反应管、比色管和电磁阀等部件组成,连接管道是采用外径为 3mm 的聚四氟乙烯管,双通电磁阀采用聚四氟乙烯阀体,除 V_9 的阀芯为 10mm 外,其余均为 3mm。管路系统图见图 2。

仪器的定量管和反应器均为硬质玻璃制成,配有四氟乙烯塞,外形可参见图 2。

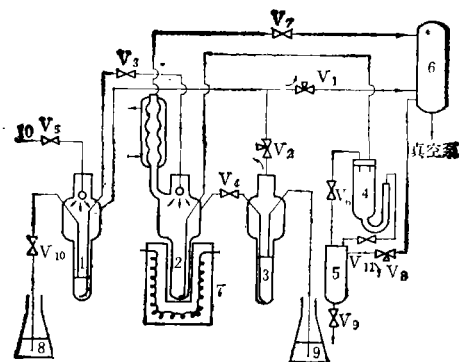


图2 管路系统图

1. 水样定量管 2. 反应器 3. 试剂定量管 4. 比色管
5. 废液容器 6. 抽气管 7. 温控炉 8. 水样 9. 试剂
贮瓶 10. 洗涤水 V_1-V_{11} 电磁阀 ($\times$ 两通电磁阀,
 ∇ 三通电磁阀)

二、程序控制系统

程序控制系统是由时间继电器、中间继电器以及若干交流接触器组成。每个程序阶段都由一相应的时间继电器按程序要求通过控制各阀门的先后开启来实现的,各程序动作所需的时间由时间继电器来设定。

三、温控系统

反应器依靠外套的反应炉升温。反应炉是一个用 500W 电热丝绕制的管式炉,炉膛内径 3cm,长 14cm。反应器垂直放于炉膛内,通过可控硅电压调整器 (ZK-1) 和温度控制器 (XCT-19) 来控温。

四、检测系统

自制比色管,置于 721 型分光光度计的光路内,吸光度值由长图记录仪 (XWT-100) 记录。

比色管的外形可参见图 2。

实 验 部 分

一、试剂

1. 葡萄糖 ($C_6H_{12}O_6$) 溶液

称取 20.0 g 葡萄糖溶于蒸馏水中,定量转移至 1 L 容量瓶内,加水至刻度,摇匀,此为 20 000 ppm 溶液 (相当于标准 COD 值 21340 ppm)。

2. 邻苯二甲酸氢钾 ($C_8H_5O_4K$) 溶液

称取 17.0 g 邻苯二甲酸氢钾溶于蒸馏水中, 定量转移至 1 L 容量瓶内, 加水至刻度, 摇匀, 此为 17 000 ppm 溶液 (相当于标准 COD 值 20 000 ppm)。

3. 重铬酸钾-硫酸溶液 ($K_2Cr_2O_7-H_2SO_4$)

溶液 A ($0.15 \text{ mol } K_2Cr_2O_7-12 \text{ mol } H_2SO_4$) 将 500 ml 浓 H_2SO_4 小心地加入到大约 250 ml 蒸馏水中, 再加入 26 g $HgSO_4$, 搅拌溶解后, 继续加入浓 H_2SO_4 , 使 H_2SO_4 总量达 667 ml, 再加入 7.35 g $K_2Cr_2O_7$, 溶解后移入 1 L 容量瓶中, 冷却后用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。

溶液 B ($0.2 \text{ mol } K_2Cr_2O_7-9 \text{ mol } H_2SO_4$) 按上述方法配制, 其中溶解 $K_2Cr_2O_7$ 9.81 g, 浓 H_2SO_4 500 ml。

二、实验条件的选择

1. 波长选择

经铬法消化后的溶液中, 既有未反应完的 $Cr_2O_7^{2-}$, 也有消化后生成的 Cr^{3+} 。从它们各自的吸收曲线中可知, Cr^{6+} 离子的测定灵敏度比 Cr^{3+} 离子要高, 但由于 $K_2Cr_2O_7$ 的用量是过量的, 消化前后 Cr^{6+} 的浓度变化甚小, 也就给吸光度的准确测定带来了困难, 故以测定 Cr^{3+} 离子浓度的增加为好。 Cr^{3+} 的最大吸收在 600 nm 左右, 且此处 Cr^{6+} 对其无干扰, 因此选择 600 nm 为测定波长是适宜的。

2. 消化条件的选择

(1) 葡萄糖试样

体系酸度越高, 消化时间就越短; 但过高的酸度既不利于操作又不利于仪器设备本身, 因此应在保证消化的条件下, 选择较低的酸度条件进行。实验证明 $0.1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7-4.5 \text{ mol } H_2SO_4$ 已能保证葡萄糖样品在短时间内完全消化。 110°C 下已能使葡萄糖样品快速消化, 再提高温度并无明显改进。图 3 给出了在上述条件下葡萄糖消化时间与吸光度关系的曲线。在 $0.1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7-4.5 \text{ mol } H_2SO_4$

介质中, 消化温度 110°C , 消化时间仅 8 分钟, 即可使样品消化完全。

(2) 邻苯二甲酸氢钾试样

邻苯二甲酸氢钾较难消化, 我们在不同酸度条件下进行了消化时间的试验。根据试验的情况, 采用在 $0.1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7-8 \text{ mol } H_2SO_4$ 介质中, 138°C 沸腾消化 12 分钟的消化条件较适宜。

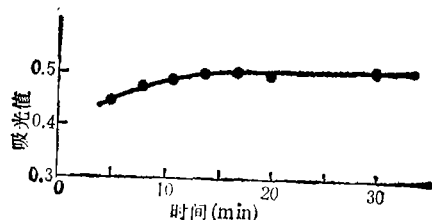


图3 葡萄糖样品消化时间的影响

三、标准曲线的绘制

1. 葡萄糖标准曲线

配制含葡萄糖 100、200、400、600、800 和 1000 ppm 的系列溶液 (相当于标准 COD 值 106.7, 213.4, 426.8, 640.2, 853.6, 1067 ppm), 氧化剂为 $0.2 \text{ mol } K_2Cr_2O_7-9 \text{ mol } H_2SO_4$ 溶液。

开启 COD 自动分析测定仪, 待温度升到消化所需温度并恒定后, 再启动管路系统, 仪器依次进行清洗、取样 (此时水样与氧化剂体积比为 1:1) 和消化等动作。在消化 8 分钟 (预先调制好继电器) 后, 于 600 nm 处进行吸光度测量, 并由记录仪进行记录。

根据记录仪的记录, 绘得标准曲线, 见图 4。

4. 曲线的线性方程为 $y = 4.97 \times 10^{-4}x +$

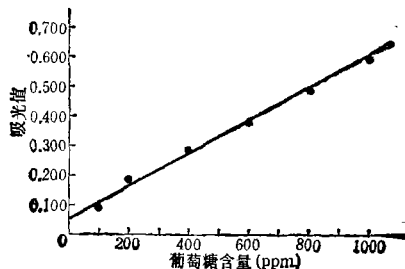


图4 葡萄糖标准曲线

0.050, 回归系数为 0.9956。

2. 邻苯二甲酸氢钾标准曲线

配制含邻苯二甲酸氢钾的系列溶液, 其浓度分别相当于标准 COD 值 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 ppm。氧化剂为 0.15 mol $K_2Cr_2O_7$ —12 mol H_2SO_4 溶液。

按上述方法进行反应和测量。此时水样与氧化剂体积比为 1:2, 在 138℃ 下沸腾, 消化时间 12 分钟, 然后测量吸光度, 绘得标准曲线, 见图 5。曲线的线性方程为 $y = 5.02 \times 10^{-4}x + 0.016$, 回归系数为 0.9997。

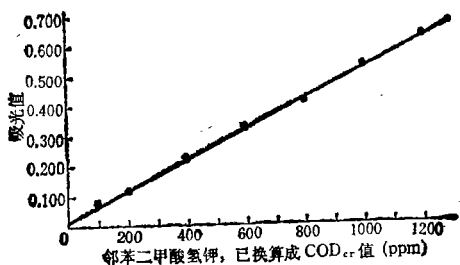


图 5 邻苯二甲酸氢钾标准曲线

四、样品测定

我们使用该仪器进行了模拟样品(自配的含邻苯二甲酸氢钾样品)和实际样品(取自汽车附件厂、香料厂、胶片厂等处的废水)的测定。根据样品被消化的难易程度, 分别选择了不同的消化条件, 即较易氧化的采取同葡萄糖相同的消化条件, 难氧化的则采取同邻苯二甲酸氢钾相同的消化条件, 测得的吸光度从相应的工作曲线上查得其 COD 值,

表 1 模拟样品

样品编号	I	II	III	IV	V	VI
标准铬法测量值 (ppm)	504.3	604.0	601.9	900.6	576.5	608.2
自动分析仪测量值 (ppm)	486.7	600.2	582.3	928.6	564.3	592.2

表 2 实际样品

样品编号	I	II	III	IV	V
标准铬法测量值 (ppm)	129.5	139.4	136.1	443.2	757.7
自动分析仪测量值 (ppm)	105.8	127.9	140.0	504.4	822.4

数据如表 1, 表 2。

结果与讨论

一、本仪器经实验证明, 能自动、连续地完成 COD 测定, 具有快速 (每小时可分析 5—8 只样品)、方便 (无需大量手工操作) 的优点, 减轻了分析人员的劳动强度, 基本上达到了环保部门对废水排放自动监测分析的要求。

二、该仪器可根据废水消化的难易程度来设计不同的消化条件, 因此可适用于各类废水的 COD 测定。

三、该仪器对实际样品的测定值与标准铬法测得值基本相近, 可代替标准方法用于常规的 COD 测定。仪器测定精密度良好, 连续 10 次测定结果的变异系数为 1.9%。

致谢: 李连琦、罗庆华参加了本文的部分工作。

参 考 文 献

- [1] Jeris. J. S., *Water and Wastes Engineering*, 4, 89(1967)
- [2] Wells. W. N., *Water and Sewage Works*, 117, 123(1970)
- [3] Leither. W., *Vom. Wasser*, 37, 106(1970)
- [4] 严辉宇编著, 《库仑分析》, 372 页, 新时代出版社, 1985 年。
- [5] 上海长城无线电厂 “COD-1 型测定仪”说明书。
- [6] 中科院环境化学研究所综合治理研究室, *环境科学*, 4, 41(1978)。

(收稿日期: 1988 年 5 月 13 日)

Controlling the Spread of Environmental Pollution and Ecological Deterioration — Comment on the Third Conference of Environmental Protection

Guo Fang (Vice-director, The Committee of Environmental Science, Academia Sinica, Beijing)

Based on the current environmental situation in China and the environmental goals till 1992 and 2000, which have been pronounced in the Third National Conference of Environmental Protection, the author encourages environmental scientific and technological workers especially those in the Chinese Academy of Sciences should strive to fulfill the tasks. (See pp. 10—13)

Effective Factors of Deep Oxidation of Methanol on Pt/Al₂O₃ Catalyst

Jin Yun, Yu Qiquan and Cao Peilie (Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

The effect of intraparticle diffusion of catalyst has been investigated in a flow-recirculation gradientless reactor. The kinetics of deep oxidation of methanol with 30-40 mesh catalyst on Pt/Al₂O₃ in the kinetic regime obeyed the Langmuir-Hinshelwood model of adsorption of methanol and oxygen with inhibition of carbon dioxide. When the temperature of reaction increased to 80°C and the particle size of catalyst increased to 6×2 mm, the deep oxidation of methanol occurred on the regime of intraparticle diffusion. The effect of intraparticle diffusion increased as reaction temperature increased. The values of catalytic effective factors were measured as 0.44—0.22. The effect of intraparticle diffusion has been interpreted with the approximation method of general reaction rate forms (See pp. 6—9)

Effect of Mercury on the Growth and Physiological Function of Wheat Seedlings

Zhang Zhijie, Lu Qiuwen and Fang Fang (Xi'an Institute of Metallurgy and Construction Engineering, Xi'an, Shaanxi Province)

It has been observed that mercury depressed the germinant rate of wheat and its seedling growth, decreased its transpiration and chlorophyll content. Degrees of the influence was directly related with the mercury concentrations in wastewater and the content of it in the seedlings. In low concentration of mercury, the respiratory rate of seedlings increased, but it decreased or increased considerably in accordance with its high concentrations. Moreover, the respiratory rate in the growth and stages of the seedlings. The result showed that mercury caused a change of peroxidase isozyme pattern. The effects of mercury on wheat seedlings were a physiological

reaction due to injury of mercury. (See pp. 10—13)

An Automatic and Continuous Analyzer of COD

Zhu Wansen et al. (Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

An automatic COD analyzer has been designed. A pump is used as a driving force to control operation of the electromagnetic valves in the pipeline, by which volume control of wastewater samples and reagents, digestion, photometric measurement and cleaning in the process are carried out orderly. These procedures can be automatically repeated for continuous monitoring. This instrument is convenient for rapid determination of COD, 5—8 samples per hour can be analyzed. The results match with the ones obtained by the standard methods, relative standard deviation is 1.9% for 10 samples determined. (See pp. 13—16)

Reclamation of L-Proline and Other Amino-Acids from Chrome Leather Scraps

Jiang Tingda and Zhang Chunping (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing)

The scraps of chrome leather is a tanning waste. The process of reclaiming six amino-acids was operated as follows: de-chroming of the scraps was adopted by basic hydrolysis with calcium oxide, and the protein extracted; the protein was hydrolyzed with 6 mol HCl; the hydrolysate was decolorized with activated carbon; then separated by 732 cation exchange resin (H form) and 717 anion exchange resin (OH form) respectively. L-Arg, L-Pro, L-Asp, L-Ala and Gly were obtained. (See pp. 17—20)

Distribution and Migration of Radioactive Nuclides in Paddy Food Chains

Wang Liang et al. (Shaanxi Provincial Research Institute of Preventive Medicine, Xi'an)

On the basis of what radioactive levels existing in soil and rice around Hanzhong region of Shaanxi Province were studied as the references (1) and (2), the following problems have been discussed in this paper: the transmitted coefficient of radioactive nuclides from soil to rice, U-Ra equilibrium coefficient in soil and rice, the relationship between nuclide content in rice and the paddy species, the ratio of nuclide contents in rice and in rice bran, rice polluted by radioactive nuclides in the course of harvesting and husking, and variations of nuclide content in rice after washing. (See pp. 21—24)

Regional Contaminant Features of Suspended Particulates in Beijing-Tianjin Area