

$$\lambda = \frac{V_s}{V_R} \cdot \frac{1}{\lg^{-1} \left[0.547 \left(\frac{V_s}{V_R} \right) \right]}$$

2. 循环使用酚水熄焦时, 熄焦喷淋水中的含酚浓度将随循环熄焦的次数的增加而增加, 并收敛至一极限值, 该极限值可用下式予以计算。

$$C_{s-n} = \frac{Q_N C_N}{Q_s - \lambda Q_R}$$

由于上述熄焦喷淋水中的含酚浓度增加到一极限值后就保持不变, 为一常数; 因此, 可以认为几乎全部由处理过的含酚废水带到熄焦设施来的酚量都通过蒸气排入大气。

3. 通过熄焦, 喷淋水中的酚量重新分配, 对每次熄焦来说, 由蒸气带走的酚量约占 40%; 在水中的约占 60%, 并可用下式按实际数据计算:

$$R = \frac{1}{\lg^{-1} \left[0.547 \left(\frac{V_s}{V_R} - 1 \right) \right]}$$

4. 应用上述 3 个公式的限制条件是 $V_s < 2$ 立方米/吨焦炭。

参 考 文 献

- [1] Шишкин, З. Н., Канализация, стр. 605.
- [2] 引自冶金工业部建筑研究院酚水处理研究组, 含酚废水熄焦试验及实测记录。

无机气相色谱法测定铬(III)和铬(VI)

王顺荣 徐福正 周恒福 金秀兰

(中国科学院环境化学研究所)

铬在环境中主要以三价和六价存在, 对动植物的毒性因价态而异。近年来人们对环境污染问题及环境地学对微量元素在环境中的迁移转化规律的研究, 都要求建立对元素的不同形态和价态的测定方法。关于铬的价态分析方法, 近来研究的较多, 重松提出分光光度法^[1], 系用氢氧化铝两次共沉淀分离三价铬和六价铬后, 用二苯碳酰二肼法测定, 操作繁琐, 灵敏度低。用原子吸收法测定价态铬的报道较多^[2-4], 一般都是在不同的条件下萃取三价和六价铬后测定。同位素稀释-质谱法也用萃取法分离后测定三价和六价铬^[5]。这些方法虽然灵敏, 但仪器昂贵。我们曾用三氟乙酰丙酮螯合萃取三价铬, 用气相色谱法测定水中痕量铬。本文报告以此法为基础的价态铬的分析方法。在该法中只有三价铬与三氟乙酰丙酮作用, 六价铬如不经还原, 则不参与作用。因此可以在不加还原剂亚硫

酸钠时先萃取三价铬, 留在水相中的六价铬还原后再萃取, 分别用气相色谱法测定。总铬则可另取试样加亚硫酸钠后测定。探讨了一些共存离子的干扰情况, 一般常见离子都在数十倍以上不干扰。鉴于三、六价铬在天然水体中可以互相转化^[6], 我们对其稳定性进行了一些实验。初步结果说明做为价态铬分析的水样不宜加酸固定, 而存放于聚乙烯或聚四氟乙烯瓶中冷冻保存较好, 并应尽快进行测定。

本法用于河水、水库水、海水中 ppb 级的价态铬的测定。电镀废水及某些固体样品中可溶性的价态铬也可用此法测定。

实 验 部 份

一、仪器及试剂

1. 气相色谱仪: 上分厂 100 型气相色谱仪, 自制氦-钷源电子捕获检测器。直流电

源。

2. 铬(VI)标准溶液: 称 2.829 克重铬酸钾溶于 1 升水中, 每毫升含 1 毫克铬(VI)。每毫升含 0.1 微克铬(VI)溶液以此逐级稀释制得(每周配一次)。

3. 铬(III)标准溶液: 取 5 毫克铬(VI)溶液, 加 30 毫克亚硫酸钠及 0.5 毫升浓硝酸, 加热缓慢蒸至近干, 重复两次。残渣以 0.5 毫升硝酸加热溶解, 用水稀释至 100 毫升即每毫升含 50 微克铬(III)。每毫升含 0.1 微克铬(III)溶液以此稀释(每周配一次)。

4. 0.15M 三氟乙酰丙酮(TFA)-苯溶液: 取 0.9 毫升新蒸馏的 TFA(b.p. 106—108°C)溶于 50 毫升提纯的苯中。冰箱中保存。

5. 醋酸-醋酸钠缓冲溶液: 134 克醋酸钠加 14 毫升冰醋酸溶于 500 毫升水中。

6. 1M 亚硫酸钠溶液: 2.5 克亚硫酸钠溶于 20 毫升水中(三天配一次)。

7. 0.1N 氢氧化钠溶液: 用特纯级氢氧化钠配制。

8. 苯: 取二级苯依次用 4N 硫酸和氢氧化钠洗涤, 最后用水洗至中性。以无水氯化钙干燥后蒸馏, 收集 78—79°C 馏分备用。

9. 固定液: OV-17

10. 担体: 101 白色担体(上海试剂厂, 80—100 目, 酸洗硅烷化)或 Shimalite w(日本, 80—100 目, 酸洗硅烷化)。

本实验所用试剂除注明者外皆为二级试剂, 所用水为去离子水。

二、色谱条件

1. 色谱柱: 长 1 米, 内径 2 毫米的聚四氟乙烯柱, 装填涂渍 1.5% OV-17 的 101 白色担体或 Shimalite w。

2. 色谱操作条件: 柱温 150°C, 检测室温度 190°C, 气化室温度 185°C。载气(高纯氮)流速 50 毫升/分, 极化电压 8 伏。

三、铬(III)和铬(VI)的标准曲线

1. 铬(III)标准曲线的制作: 取 0—0.5 微克铬(III)标准溶液至萃取管中, 加水至 10

毫升。加入 0.5 毫升醋酸-醋酸钠缓冲溶液及 2 毫升 0.15M TFA-苯溶液, 盖好磨口塞, 用橡皮筋扎紧, 放在 70°C 水浴上加热 15 分钟。取出放振荡器上摇 1 分钟, 取下, 用自来水冷却后, 将溶液转入分液漏斗中分层, 弃去水相, 有机相用 4 毫升 0.1N 氢氧化钠摇洗半分钟, 分去水相。取 2 微升萃取液做色谱测定, 以峰高对铬(III)量绘制标准曲线, 见图 1。

2. 铬(VI)标准曲线的制作: 取一定量铬(VI), 同铬(III)标准曲线制作步骤, 仅在加入缓冲溶液后加入 5 滴 1M 亚硫酸钠溶液, 所得结果见图 1。

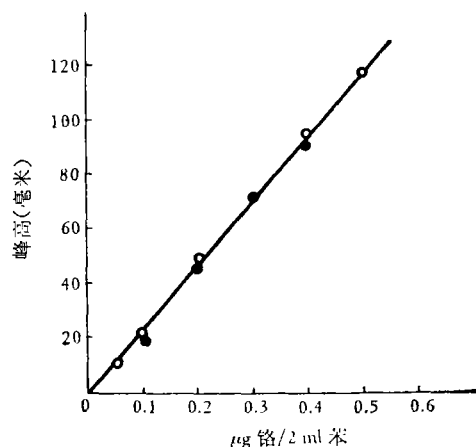


图 1 铬(III)和铬(VI)的标准曲线
○ 铬(III) ● 铬(VI)

四、铬-TFA 螯合物的形成和萃取条件

在铬-TFA 螯合萃取条件试验中, 确定铬(III)与 TFA 生成螯合物的适宜条件为: 在 pH 5—7 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中, 水相体积与有机相体积比为 12:1, 在 60—70°C 水浴中加热 15 分钟, 用 0.15M TFA-苯萃取 1 分钟。

五、不同价态铬的测定

在上述条件下, 仅铬(III)可以和 TFA 螯合并萃取至苯中, 铬(VI)不起反应且不影响铬(III)的测定。留在水溶液中的铬(VI)用亚硫酸钠还原为铬(III)后, 再以 TFA-苯萃取测定铬(VI), 因此可以在同一份试液中连续测定铬(III)和铬(VI)。对于两种铬量相

表 1 铬(III)和铬(VI)连续测定结果

试 样	加入 铬 量 (微克)			测得铬量 (微克)		回 收 率 (%)	
	铬 (III)	铬 (VI)	铬 (III):铬 (VI)	铬 (III)	铬 (VI)	铬 (III)	铬 (VI)
去离子水	0.10	0.10	1:1	0.088	0.088	88	88
	0.04	0.40	1:10	0.038	0.405	95	101
	0.04	4.0	1:100	0.041	3.51	103	88
	0.40	0.04	10:1	0.38	0.042	95	105
自 来 水	0.10	0.10	1:1	0.11	0.105	110	105
	0.40	0.04	10:1	0.41	0.035	103	88
海 水	0.10	0.10	1:1	0.097	0.11	97	110
	0.04	0.40	1:10	0.043	0.37	108	93

表 2 铬(III)和铬(VI)分别测定法结果

加入铬量 (微克)		亚硫酸钠	测 得 铬 量 (微克)			回 收 率 (%)		
铬 (III)	铬 (VI)		总 铬	铬 (III)	铬 (VI)	总 铬	铬 (III)	铬 (VI)
	0.04	加	0.04		0.04	100		100
	0.04	不加	0		0			
0.04		加	0.038	0.038		95	95	
0.04		不加		0.040			100	
0.02	0.02	加	0.045			113		
0.02	0.02	不加		0.022	0.023		110	115
0.01	0.10	加	0.10			91		
0.01	0.10	不加		0.01	0.09		100	90

差较大及存在某些干扰的情况下,如含有 20 倍锌、100 倍钡,则影响价态铬测定,可以取两份试液用分别测定法。

1. 铬(III)和铬(VI)的连续测定 取不同量铬(III)和铬(VI)标准溶液至萃取管中,加水至 10 毫升后,加 0.5 毫升缓冲溶液及 2 毫升 0.15M TFA-苯溶液,按标准曲线步骤萃取铬(III)。分层后有机相以 4 毫升 0.1N 氢氧化钠洗涤,然后在气相色谱仪上测定铬(III)。水相放至另一萃取管,加入 5 滴亚硫酸钠溶液及 2 毫升 TFA-苯溶液,按标准曲线步骤测定铬(VI)。

用去离子水、自来水及海水配制不同比例铬(III)和铬(VI)试液,测定结果见表 1。回收率为 88—110%。

2. 分别测定铬(III)和总铬以差减法求铬(VI) 取两份 10 毫升含铬试液,其中一份

加亚硫酸钠,一份不加,按标准曲线步骤测定总铬和铬(III),差减法求得铬(VI)量。结果见表 2。回收率为 90—115%。

六、其他离子的影响

在萃取管中放入 10 毫升含有 0.1 微克铬(III)和 0.1 微克铬(VI)及其他离子的溶液,按连续法或分别测定法操作,测定铬(III)和

表 3 允许存在的其他离子及其量

(铬(III)及铬(VI)各为 0.1 微克)

加入离子	允许存在量 (M ⁿ⁺ /Cr)	加入离子	允许存在量 (M ⁿ⁺ /Cr)
Ca ²⁺	1000	*Ba ²⁺	100
Mg ²⁺	1000	Cd ²⁺	50
Co ²⁺	100	*Zn ²⁺	20
Mn ²⁺	100	Ni ²⁺	20
Se ^{IV}	100	Al ³⁺	20
Hg ²⁺	100	PO ₄ ³⁻	100

* 采用分别测定法,其他用连续测定法。

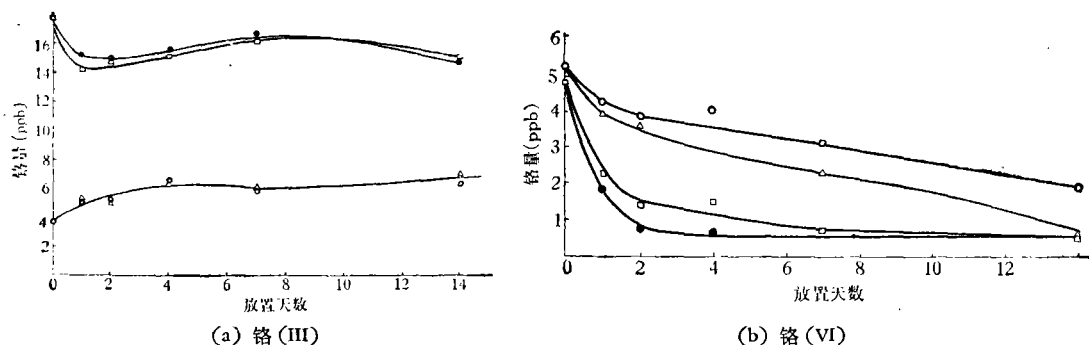


图2 不同水体中铬(III)和铬(VI)的稳定性

○ 冰箱保存海水 □ 冰箱保存水库水 △ 室温保存海水 ● 室温保存水库水

铬(VI), 结果见表3, 表中所列元素及其量均不干扰测定。

七、铬(III)和铬(VI)的稳定性

铬(VI)在中性条件下一般很稳定, 但在酸性介质中则易还原, 在水体中由于共存物质的影响特别是还原性物质使铬(III)和铬(VI)会有一定的转变^[6], 因此作为铬的价态分析, 其样品保存是一应注意的问题。

1. 不同水体中铬(III)和铬(VI)的稳定性 将海水及水库水样用0.45微米滤膜过滤, 以盐酸调节pH为2(海水为已调过pH的陈旧海水)。加入标准铬(III)和铬(VI), 混匀后, 各分为二份, 一份贮存于冰箱中, 一份放置在室温下保存。定期取样测定铬(III)和铬(VI), 结果见图2。从图可看出铬(VI)量随时间的变化有明显的下降, 而水库水的变化又突出些。室温放置较冰箱中保存的变化也明显些。测定两水样的生化需氧量(水库水为4.6毫克/升, 海水为1.9毫克/升*)从其差别也可大致看出铬(VI)的变化与生化需氧量可能有一定的相关性。

2. 介质和温度的影响 为提取固体样品, 曾选择不同介质及试验其所需温度。实验结果表明, 在中性条件下, 80℃加热半小时对铬(III)和铬(VI)无甚影响, 长时间加热则铬(VI)有损失。用其他如硫酸、硝酸及盐酸提取时则必须无还原性物质存在, 否则铬的价态有明显变化。

3. 铬(III)和铬(VI)在不同容器中的稳定性: 微量元素在玻璃容器中一般吸附损失较大, 不宜采用。Shedrikar等报道铬(III)的中性溶液在容器中有严重吸附, 铬(VI)的吸附损失则可忽略^[7]。我们将浓度为20ppb的中性铬(III)和铬(VI)溶液放于聚乙烯和聚四氟乙烯瓶中, 贮存于冰箱, 定时测定, 结果如图3, 说明两种容器中冷藏保存约一周的中性铬(III)和铬(VI)溶液均无明显变化。

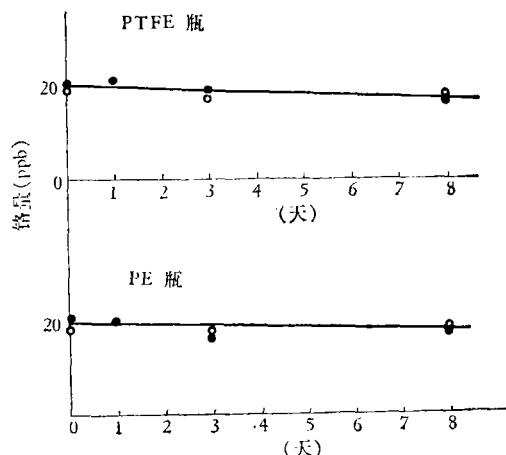


图3 铬(III)和铬(VI)在不同容器中的稳定性

从上述实验看, 用以做价态测定的样品不宜用常法加酸固定, 以免价态转变不能反映样品的真实情况。但如不加酸铬(III)又易吸附损失, 故最好取原样存放于聚乙烯或

* 此数据为我所模式组杜秀英同志测定。

表 4 水 样 测 定 结 果

样 品	铬 (III) 含 量 (微克/升)		铬 (VI) 含 量 (微克/升)	
	测 得 值	平 均 值	测 得 值	平 均 值
湖水	1.3, 1.1	1.2	1.1, 1.1	1.1
运河水	4.2	4.2	0.9	0.9
水库水	1.8	1.8	1.0	1.0
河口	0.8	0.8	0.6	0.6
海港*	5.2, 5.0	5.1	3.8, 3.6	3.7
电镀废水 1 号	8.5, 8.2	8.4(毫克/升)	124, 123	124(毫克/升)
电镀废水 2 号	0.49, 0.41	0.45(毫克/升)	0.028, 0.032	0.030(毫克/升)
运河水*	6.5, 6.5, 6.4	6.2	12.2, 10.4, 12.6	11.3
	5.5, 6.2, 6.1		11.2, 10.9, 10.4	
	6.5		11.2	
	标准偏差: ± 0.37 相对标准偏差: $\pm 6.0\%$		标准偏差: ± 0.85 相对标准偏差: $\pm 7.5\%$	

* 加入标准铬溶液。

表 5 水样中铬 (III) 及铬 (IV) 的回收结果

样 品	铬 (III) 量 (微克)			铬 (VI) 量 (微克)		
	加 入 量	测 得 量	回 收 率 (%)	加 入 量	测 得 量	回 收 率 (%)
二次交换水	—	0	—	—	—	—
	0.01	0.01	100	0.10	0.09	90
自来水*	—	0	—	—	0	—
	0.10	0.11	110	0.10	0.105	105
	0.40	0.41	103	0.04	0.035	88
运河水*	—	0.042	—	—	0.009	—
	0.10	0.12	78	0.10	0.10	91
渤海海峡海水	—	0	—	—	0	—
	0.05	0.048	96	0.05	0.039	78
含铬处理废水	—	0.095	—	—	0.049	—
	0.09	0.17	83	0.09	0.15	112

* 为连续测定法,其他用分别测定法。

聚四氟乙烯瓶中,冰冻保存并尽快测定。

八、样品测定

1. 水样 一般水样可以直接取样测定,混浊水样应先用 0.45 微米滤膜过滤。测定了河水、水库水、海水及电镀废水中铬 (III) 和铬 (VI), 并做了加入试验, 结果列于表 4 和表 5。

2. 固体样: 工业废铬渣用 0.01N 盐酸溶液振荡提取, 滤液用连续法测定铬 (III) 和铬 (VI)。狐狸毛用热水提取测定, 结果见表 6。样品中选一狐狸毛测定价态铬, 系因在皮毛行业中进行恶性肿瘤发病率高的病因调查中需了解铬的价态。测定结果说明, 经加工过的毛上主要含有三价铬, 六价铬未检出。

表6 固体样品中铬(III)和铬(VI)测定结果

样品	铬(III), 微克			铬(VI), 微克			样品含量	
	加入量	测得量	回收率, %	加入量	测得量	回收率, %	铬(III)	铬(VI)
1号铬渣	—	0.024		—	0.24		0.048%	0.49%
	0.1	0.12	96	0.1	0.35	110		
2号铬渣	—	0.024		—	0.274		0.048%	0.55%
	0.1	0.148	124	0.1	0.373	99		
狐狸毛	—	0.063		—	<0.005		4.2ppm	未检出
	0.1	0.17	107	0.1	0.083	83		

参 考 文 献

- [1] Shigamatsu, T. *et al.*, *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., **55**, 429 (1977).
 [2] 松尾力等, 分析化学(日), **24**, 723(1975).
 [3] G. J. de Jong *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **98**, 243 (1978).
 [4] 俞穆清等, 环境科学, **1**, 20(1979).
 [5] 大崎進等, 分析化学(日), **25**, 358(1976).
 [6] Schroeder, D. D. *et al.*, *Water, Air and Soil Pollution*, **4**, 355 (1975).
 [7] Schendrikar, A. D. *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **72**, 91 (1974).

T河污染的生物学监测

高 伟 谢凤君 王大薇 赵幼一

(北京市环境保护监测站)

T河位于某地河湖的下游, 全长 20 公里。上游河段在 1 站处已受到严重污染, 又接纳了排入该地区的生活污水 60% 和工业废水 40%。水呈灰褐色而且发臭, 已失去自然河道的性质, 成为一条排污河道。

T河污染的生物学监测自1976—1978年共进行了三年, 为较客观地反映污染情况, 我们进行了多项目的综合调查工作。调查项目包括底栖动物、藻类、微生物(包括细菌总数、大肠菌群数、真菌、生物膜等)。本文为 1978 年监测结果。

工 作 方 法

一年三次调查, 分别于五月、七月、九月进行。五月为枯水期, 九月为丰水期。因 1978 年雨季到得早, 河水受雨水影响大, 于

七月份增加一次调查。除对底栖动物、藻类、微生物进行调查外, 同时测定水的温度、酸碱度、透明度、溶解氧(DO)、生化耗氧量(BOD)等。采样站设置见表 1。

底栖动物定量采样是用 1/40 平方米改良彼得生采泥器每站取样 2 次, 筛洗后放白瓷盘内挑出底栖动物, 用 8% 福尔马林液固定。然后进行鉴定、计数, 推算每平方米的数量。定性采样是用拖网随机取样。底栖藻类定量采样是刮取河床表层稀泥 100 毫升, 用 5 毫升福尔马林固定, 双层滤纸过滤, 称 1 克泥用蒸馏水稀释至 100 毫升, 用 0.1 毫升计数框计数, 再推算每克泥中藻类数量。定性是刮取水中石块、树枝或其它天然基质上的附着藻类。微生物采样是用灭过菌的广口瓶在远离岸边或近河中心处, 取表层 10—15 厘米