

80℃. 也可能是提高了活性碳的着火点, 或两者都有. 国外有磷酸能提高活性碳着火点的报道.

(2) 再生时, 敏化处理一定不能省. 因为一旦活性碳中的硝酸盐、亚硝酸盐未能洗净, 只缺硫磺就是“黑火药”了.

(3) 降低需净化气体的进口浓度. 用小批量多批次操作, 或掺入空气稀释.

(4) 在碳层内部加装冷却管, 或加大吸附器的截面.

总之, 只要设法使吸附热不在吸附器中积聚, 使其温度超过活性碳的着火点就能确保安全.

国产 GH 型活性碳用于固定床吸附 NO_x 可以使净化效率达 95% 以上. 对电镀、电子

工业等间歇性黄烟的治理, 较为合适.

设计 NO_x 吸附器, 可以应用设计吸附干燥装置的经验方法——利用设计容量, 工作周期和合适流速, 求出吸附剂的用量和吸附器的大小, 然后再复核阻力, 确定料层高度.

活性碳由于自动解吸, 即使设计容量取得很小, 吸附器在间歇使用的停歇期, 总还是有极少的 NO_x 放出, 但确有费用省、效率高、能耗低等优点.

参 考 文 献

- [1] Hassler, J. W., Purification with Activated Carbon, New York, 1974.
- [2] Kohl, A. L. et al., Gas Purification, McGraw-Hill Inc. New York, 1974.

氟离子选择电极测定人发中的微量氟

袁 君 娉

(湖北医学院)

人发中微量元素的含量, 与环境污染的程度密切相关. 人发中氟的含量, 能显示出一段时间内人体积蓄氟的情况, 因此, 将人发作为“活体组织材料”应用到环境监测中, 具有重大意义. 关于人发中氟的测定, 前人做的工作很少. Krechiak^[1] 曾用 MgO-MgAc 灼烧人发 4 小时左右, 然后用扩散比色法进行测定. 此法操作较麻烦. Imahori 等^[2] 报道了人发中 38 种微量元素的含量范围, 唯缺氟的结果. 目前, 用离子选择电极测定微量氟的方法获得了广泛的应用. 但应用于人发试样的分析时, 存在试样的分解问题. 如采用 MgO-MgAc 灼烧法, 则将引入大量的镁盐. 实验证明, 当试样中 Mg^{2+} 含量太大时, 对氟的测定表现出明显的干扰. 我们经过研究, 发现用 $\text{KNO}_3\text{-NaOH}$ 为熔剂融熔人发试样, 分解速

度快, 氟的回收率高. 融熔物用水浸取后, 即可用氟离子选择电极进行测定. 方法准确快速, 已应用于环境监测及人体疾病研究中.

实 验 部 分

一、主要仪器及试剂

仪器:

PHS-2 型酸度计, 氟离子选择电极 (长沙半导体厂出品), 232 型饱和甘汞电极, 电磁搅拌器等.

试剂:

1. 固体 KNO_3 , 固体 NaOH . 均系 A. R 级.

2. 氟标准溶液 称取 2.211 克无水氟化钠溶解于蒸馏水中, 稀释至 1 升. 此溶液氟离子浓度为 1 毫克/毫升. 取此溶液稀释至

氟离子浓度为 50 微克/毫升备用。

3. HAc-NaAc 缓冲溶液(pH $\approx$ 5) 称取 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 272 克溶解于蒸馏水后, 加入冰醋酸 59 毫升, 稀释至 1 升。

4. 柠檬酸钠溶液(pH 5—5.5) 称取 294 克柠檬酸钠, 溶解后稀释至 1 升, 用 1:1HCl 调节酸度至 pH 5—5.5。柠檬酸钠是 TISAB 的组分之一, 因长期放置有发霉现象, 故单独配制。

二、分析步骤

人发试样用温热的 1% 海鸥洗涤剂浸泡约 10 分钟, 用温水清洗数次, 再用蒸馏水洗 2—3 次, 置于 105℃ 烘箱中烘干, 剪成 1—3 毫米小段置于燥器中保存, 备用。

称取人发试样 0.1—0.5 克, 置于镍坩埚中, 另取固体 KNO_3 3 克, 均匀覆盖在试样上, 加固体 NaOH 2 粒(约 0.2 克), 将其置于马福炉中, 然后升温灼烧至 650℃ 约 25 分钟。冷却后, 在坩埚中加入约 10 毫升蒸馏水, 在小火上微热使熔融物溶解, 冷却后移入 50 毫升容量瓶中, 用蒸馏水洗涤坩埚 2—3 次, 洗液并入容量瓶内。加入 0.1% 酚酞指示剂 1 滴, 以 1:1HCl 调至红色恰好消失。再加入 0.1% 刚果红指示剂 1 滴, 以 4N NaOH 调至橙红色。然后加入柠檬酸钠溶液 2 毫升, HAc-NaAc 缓冲溶液 5 毫升, 用蒸馏水稀释至刻度。试液移入烧杯中, 以氟离子选择电极为指示电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 在 PHS-2 型酸度计上测定其电位。根据电位, 在标准曲线上查得其微克数, 并计算其含量。

分别取 2.5、5、10、20、50、100、200、300 微克(含量高时增加至 400、500 微克)氟, 置于坩埚中, 在小火上微热至干。加入 3 克固体 KNO_3 及 2 粒固体 NaOH , 置于马福炉中, 升温灼烧至 650℃ 约 25 分钟后, 按试样分析步骤测得其电位, 于半对数纸上绘制标准曲线。氟量在 10 微克以下时, 标准曲线发生弯曲, 但仍可应用。

三、条件试验

曾试验各种有成络金属离子存在时湿法分解人发的方法, 氟的回收率均很低, 故决定采用融熔法。人发试样宜用氧化性熔剂分解, 故选用 KNO_3 为熔剂。表 1 的试验结果表明, 单纯用 KNO_3 熔样, 氟的回收率偏低, 且温度在 600℃ 以下时, 试样分解不完全。于熔剂中加入少量 NaOH 助熔, 试样分解完全, 氟的回收率高, 故选用 KNO_3 - NaOH 混合熔剂。很明显, 熔剂中加入 NaOH , 使其保持较高的碱性, 即可避免氟的挥发损失。

表 1 NaOH 对 KNO_3 融熔人发试样的影响

(人发 0.2 克, KNO_3 2 克, 加入氟 100 微克)

NaOH	温度(℃)	氟回收率(%)	说 明
0	600	—	试样分解不完全
0	650	82	
0	700	72	
0	750	91	
0	800	74	
0	850	91	
1 粒(约 0.1 克)	600	99	

1. 氢氧化钠用量的影响

由表 2 可见, NaOH 用量为 1—3 粒时, 氟的回收率均很好, 为避免 NaOH 对镍坩埚的损害, 确定 NaOH 用量为 1 或 2 粒。

表 2 NaOH 用量对熔样的影响

(人发 0.2 克, KNO_3 2 克, 加入氟 100 微克, 温度 650℃, 灼烧时间 25 分钟)

NaOH 用量(粒)	1	2	3
氟回收率(%)	101	99	101

2. 融熔温度的影响

由表 3 可见, 采用 KNO_3 - NaOH 混合熔剂时, 于 600℃ 时融熔 25 分钟, 即可将人发试样分解完全。我们确定熔样温度为 650℃ 左右, 一般融熔约 25 分钟即可。

表 3 温度对熔样的影响

(人发 0.2 克, KNO_3 2 克, NaOH 1 粒, 加入氟 100 微克)

温 度(℃)	600	650	700	750	800	850
氟回收率(%)	99	95	95	97	100	95

3. 氟离子测定条件的讨论

前人对氟离子测定做了详尽的工作,本文无需赘述。考虑到人发试样中可能有高至 100ppm 的铝^[2],故于试液中加入少量柠檬酸钠作掩蔽剂,消除铝的干扰。测定时用 HAc-NaAc 缓冲溶液控制溶液的 pH 值为 5 左右。大量 KNO₃ 熔剂即可保持试液有一定量的离子强度,故不需另加离子强度调节剂。

关于标准曲线的绘制,曾试验将空白熔剂熔融后,加入不同量的氟进行绘制,与将不同量的氟经熔融后,再进行绘制,所得结果基本相同。为了保持试验条件的一致性,我们认为还是按试样分析步骤进行处理为宜。

四、试样分析结果

采用本方法分析了数百个人发试样,现将其中的一批结果列于表 4 中。曾于人发试样中加入已知氟量进行回收试验,所得回收率在 95—101% 之间。采用本方法平行分析 300ppm 人发试样 7 次,求得方法的相对标准偏差(变异系数)为 3.4%。

由表 4 可见,氟接触人员的发氟含量一

表 4 试样分析结果

发 样	分析结果 (ppm)	说 明
××厂 1 号	300, 304, 301	接触氟
××厂 2 号	580, 584	接触氟
××厂 3 号	162, 162, 161	接触氟
××××厂 1 号	1050, 1056	接触氟
××××厂 2 号	180, 188	接触氟
××××厂 3 号	520, 518, 522	接触氟
居民 1 号	41, 40	未接触氟
居民 2 号	24, 22	未接触氟
居民 3 号	6.4	未接触氟
居民 4 号	<5	未接触氟

般在 50ppm 以上,最高达 1000ppm,与未接触氟的人员相比较,明显的看出发氟中氟的积蓄是相当严重的。关于判断氟的慢性中毒的指标及病因研究,我们尚在进一步探讨中。

参 考 文 献

- [1] Krechiak, J. *Fluoride*, 8(1), 38—40 (1975).
- [2] Imahori, A. et al., *J. Radioanalytical Chem.*, 52, 167 (1979).

~~~~~

(上接第 19 页)

城市应在首先考虑静风的前提下参考各风向的污染机率来进行工业布局。

最后应当指出,按本文所提出的方法计算出来的结果,只能用于城市总体规划,作为城市工业布局的依据,不能用作工厂厂区规划的依据。一个工厂的厂区面积要比一个城市的面积小得多,二者属于两种不同尺度的空间。同一天气型的风象,在不同尺度空间范围内所导致的近地面层大气污染情况并不完全相同,有时甚至大不相同。关于风对工

厂厂区大气污染的影响,是另外一个研究课题,其内容超出了本文所涉及的范围。

## 参 考 文 献

- [1] 杨吾扬、董黎明: 中国科学, 11, 1979 年。
- [2] 高加嵘: 气象, 9, 1977 年。
- [3] Pasquill, F., *The Meteorological Magazine*, 90, 1, 33 (1961).
- [4] Oke, T. R., *Urban Atmosphere as an Environment for Air Pollution Dispersion*, WMO-493, 315, 1977 年。
- [5] D. H. 斯莱德: 气象学与原子能, 原子能出版社, 1979 年。