- 5. 在我们盆栽的试验条件下,六六六在 水田土壤中的残留半衰期为 17.3 天。
- 6. 收获时,水稻所吸收的六六六总浓度与土壤中残留的六六六浓度之间呈现回归直线关系。

参考文献

[1] Ryman, R. G. et al., Applied Radiation and

Isotopes, 28(4), 436 (1974).

- [2] Dobbs, H. F., Analytical Chemistry, 35 (7), 783 (1963).
- [3] 金沢纯等,《日本土壤肥料学雑誌》**44**(12), 491-502(1973).
- [4] MacRae, I. C., K. Raghu, J. Agr. Food Chem., 15, 911 (1967).
- [5] 饭爆宏关等,日本应用动物昆虫学会誌, **16**(13), 139(1972).
- [6] 川原哲诚,植物防疫, 27(10), 8-12(1973)。

用 WO $_3$ 为基质的催化剂处理 含 $Cr_2O_7^{2-}$ 离子废水的研究

韩英哲 文学洙 朱在京 李正吉

(延边大学化学系)

大部分铬化合物是有毒物质,其中六价 铬化合物毒性最大。

近年来,随着太阳能化学利用的研究和发展,光催化法处理废水的研究也引起了世界各地的重视。1972 年本多和藤鸠¹¹¹将 TiO_2 结晶(金红石型) 和铂作为电极的 Na_2SO_4 溶液里照紫外光,能使水分解成 H_2 和 O_2 . 此后,还有人用阳光照射悬浮 TiO_2 粉末的溶液,同样能使水分解成 H_2 和 O_2 . 田村等人¹²¹在悬浮 TiO_2 的含 $Cr_2O_7^{2-}$ 的水溶液里照光时证明了 $Cr_2O_7^{2-}$ 还原为 Cr^{3+} 的事实。随后,田村和 Bard 指出了用光催化法处理含 $Cr_2O_7^{2-}$ 废水的可能性。但目前国内外对于还原六价铬的光催化剂的活性研究报道尚少。

重铬酸盐光催化还原的根据是下列两个 电化学过程组成的反应.

$$2Cr_2O_7^{2-} + 28H^+ + 12e \longrightarrow 4Cr^{3+} + 14H_2O$$
 (1)

$$2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ \longrightarrow 4Cr^{3+} + 8H_2O + 3O_2$$

 $\Delta G_{298}^0 = -115.8\text{KJ}$

虽然上述反应在热力学的条件下是可以 进行的,由于重铬酸根离子在酸性溶液中是 很稳定的,水的电化学氧化需要很高的超电 位,所以实际上反应并不进行。

1979 年 H. Yone Yama 等人[3] 报道了各种光催化剂对 Cr⁶⁺ 的光催化还原反应的活性实验结果,指出了光催化剂的活性顺序为:

WO, > 金红石>锐钛矿>α-Fe₂O₃ > SrTiO₃

1982 年韩英哲等人⁽⁴⁾报道了以 WO₃ 为催化剂利用太阳能光催化法处理含 Cr⁶⁺ 废水的研究结果,指出了含 Cr⁶⁺ 为 80 毫克/升的水溶液,每 100 毫升中加 WO₃ 0.8 克,光照时间为 6 小时,其还原率已达 99 % 以上。

本多和藤嶋进行光解水实验后,有人指出用 TiO₂ 半导体粉末作光催化剂时半导体上的电荷分离不良。 川和知二和坂田忠良¹⁵ 证明在 TiO₂ 里渗入少量 Pt 和 RuO₂时,其电荷分离效果高。可增加活性 10—1000 倍。

为了使利用太阳能光催化法处理含铬废水更趋向于工业化,本文介绍以 WO₃ 为基质的 W/WO₃/α-Fe₂O₃ 体系催化剂对 Cr⁶⁺ 光催

項目 催化剂	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
WO ₃ (%)	66.66	66.66	66.66	66 .66	100.00	76.66	90.00
W(%)	3.34	10.00	16.66	23.34	- 1	-	10.00
α-Fe ₂ O ₃ (%)	30.00	23.34	16.68	10.00	_	23.34	
还原后 Cr*+ 浓度 (mg/l)	3.950	0.898	0.197	0.111	48.250	33.250	27.000
还原率(%)	95.06	99.88	99.75	99.86	39.69	58.44	66.25

表 1 催化剂配方与 Cr⁶⁺ 还原率的关系

- 注: 1. 催化剂总量为 0.2g, 光照时间为 3 小时。
 - 2.还原率为三个平行实验的平均值.

化还原活性。

1. 实验方法

用分析天平准确称取一定量的光催化剂 WO_3 、W、 α - Fe_2O_3 放人研钵,研磨均匀后,放入盛有 100 毫升试液的烧杯里,用磁力搅拌器搅动,使光催化剂均匀悬浮在试液里,照阳光使 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} .

2. 试剂和试液

WO₃:分析纯,含量 99% 以上(北京化工二厂); W:在氢气氛中把WO₃ 加热到 950℃还原二小时; α -Fe₂O₃: 将 Fe (NO₃)₂·9H₂O在 150℃加热一小时; K_2 Cr₂O₇ 试液: 准确称取经 110℃干燥二小时的 K_2 Cr₂O₇ 0.2263克,溶解于 1000 毫升 0.5 M H₂SO₄ 溶液中,溶液含 Cr^{5+} 离子 80 毫克.

3. Cr6+ 浓度的测定

反应完毕后,滤去催化剂,滤液浓缩至30毫升,用 NaOH 溶液调节溶液的 pH 值为5—6,加入 MgO 0.1 克煮沸 20 分钟,滤去沉淀,滤液放入容量瓶,加二苯基碳酰二肼溶液 2.5 毫升,稀释至 50 毫升,用 XG-125型分光光度计在 λ = 540 纳米下用 3 厘米比色皿测定其光密度,从光密度-浓度标准曲线确定其 Cr^{6+} 含量,计算 Cr^{6+} 的还原率:

$$Cr^{6+}$$
 的还原率 = $\frac{C_{gh} - C_{gdh}}{C_{gh}} \times 100\%$

式中 C 为溶液浓度。上述实验均用二次蒸馏水。

4. 实验结果

(1) 掺入"杂质"的量与 Cr⁶⁺ 还原率的 关系见表 1.

从表 1 可见 2# 催化剂的活性较大。

(2) 催化剂用量与还原率的关系见表 2

表 2 催化剂用量与还原率的关系

实验 编号 项目	1	2	3	4	
催化剂量 (g)	0.1	0.2	0.4	0.6	
还原后 Cr ⁶⁺ 浓度 mg/l	24.3400	0.0898	0.0752	0.0172	
还原率%	69.58	99.88	99.91	99.98	

- 注: 1.用 2# 配方催化剂,光照时间为 3 小时.
 - 2.还原率为三个平行实验的平均值。
 - (3) 光照时间与还原率的关系见表 3

表 3 光照时间与还原率的关系

实验 编号 项目	1	2	3
光照时间 (h)	1	2	3
还原后 Cr ⁶⁺ 浓度(mg/l)	8.7600	2.0880	0.0898
还原率(%)	89.05	97.39	99.88

注: 1.用 2[#] 配方催化剂,催化剂用量为 0.2 克. 2.还原率为三个平行实验的平均值.

从表 2、表 3 可见,催化剂用量以 0.2 克 为宜,光照时间必须大于二小时,建议采用三 小时。

5. 结论

(1) 在太阳光照射下,在 WO₃ 中掺杂 金属W和 α -Fe₂O₃,能增加其光催化活性.

- (2) 还原 Cr⁶⁺ 的光催化剂配比为 WO₃: W;α-Fe₂O₃ = 66.66:10:23.34.
- (3) 催化剂量以每 100 毫升 Cr⁶⁺ 试液 (浓度为 80 毫克/升) 用 0.2 克为宜,光照时间以三小时为官。

参 考 文 献

[1] A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238(5358),

37(1972).

- [2] M. Miyake, H. Yoneyama, H. Tamura, Bull. Chem, Soc. Ipn, 50(6), 1492 (1977).
- [3] H. Yoneyama, Y. Yamashita and H. Tamura; Nature, 282 (5741), 817 (1979).
- [4] 韩英哲、文学洙、裴文、金永哲。化学世界,24(3),67(1983).
- [5] 川合知二 坂田忠良,现代化学,通卷118号, 1期, 54页(1981)。

18F 在罗非鱼体内的行为*

吴增新 曹维勤 刘 明 (北京市环境保护科学研究所)

何欣若 范广誉 白素珍(中国科学院原子能研究所)

氟是生物必需的微量元素,但过量会对生物造成危害。 环境中氟污染的研究 和 氟在有机体内行为的研究,日益受到人 们的 重视^[1-4]。

"F 用于人体及陆生动物代谢过程的示踪观察已见有报道"5-7"。而以水生生物为对象进行体内行为的研究迄今尚未见报道。我们开展了"F 在罗非鱼体内行为的实验研究,这对制定食用鱼氟化物卫生标准和水体排放标准,对含氟水体的渔业管理,都有一定的参考意义。同时,为了解氟对鱼体的影响也提供了一定依据。

一、材料与方法

1. 材料

- (1) ¹⁸F 示踪剂 ¹⁸F 是一种发射正电子的短半衰期(109.7 分钟)放射性核素,湮没辐射 r 射线,能量为 0.511 Mev. 中国科学院原子能研究所用光谱纯 LiCO₃ 作靶子,在反应堆中经热中子照射,利用二次核反应,制得无载体 Na¹⁸F 溶液。
 - (2) 试验鱼 罗非鱼(Tilapia) 由北京昌

平县水产养殖场提供。每批试验鱼平均体重分别为: 体表给药组 60 克,全身给药组 64 克,分布测定组 91 克,释放试验注射 1.5 微居里 ¹⁸F 组为 150 克,注射 75 微居里 ¹⁸F 组为 186 克.

2. 试验方法

(1) 摄取试验

将三尾鱼放人含有 300 微居里 ¹⁸F3 升水中(全身给药)或将三尾鱼挂在支架上,使鳃以下的鱼体浸入(体表给药)含有 300 微居里 ¹⁸F的 3 升水中,1 小时后解剖取样称重测量

(2) 分布试验

按每克体重 0.1 微居里,注射量少于 0.5 毫升 "F,注射于心脏,放入清水中,按不同时间取出,解剖取样。每批次 3 尾鱼。

(3) 释放试验

取鱼 3 尾,每尾注人 1.5 或 75 微居里于心脏,注人后放人 3 升清水中,按不同时间测量水中放射性.

^{*} 参加本工作的还有: 刁国平、董桂芝、张维琴、王英彦、李清如等同志。