

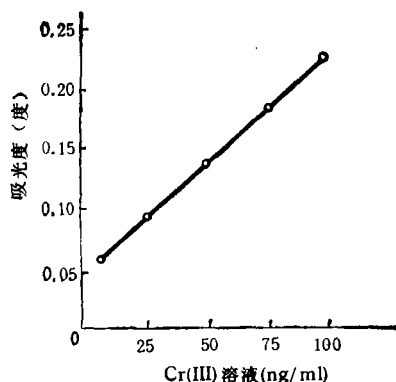


图 4 Cr(III)浓度与吸光度相关曲线

标准偏差为 5.9%，特征浓度为 2.4 ng/ml。

(六) 分析结果和回收率

在选定的条件下，对六种不同的工业废水分析测定，结果和回收率见表 2，回收率在 92—106% 之间，变异系数在 1.6—6.4% 之间。

三、结 语

采用 Nafion 阳离子交换剂预富集分离和石墨炉原子吸收法联用，是测定工业废水中 Cr(III) 的一种新方法。废水中存在的 Cr(VI)，也可以通过添加还原剂的还原作用，转变为 Cr(III)，进行间接测定。方法简便、快速、选择性好，灵敏度高，适用于工厂中体系复杂的工业废水分析和环境监测。

参 考 文 献

- [1] APHA-AWWA-WPCF, *Standard Methods for Examination of Water and Waste Water* p. 201, 16th edition, 1985.
- [2] Marks, J. N., White, M. A. et al., *Atomic Spectroscopy*, 9(3), 73—75 (1988).
- [3] 郑克影等, 分析化学, 15 (4), 340 (1987).
- [4] Lee, P.C., Meisel, D., *J. Chem. Soc.*, 102 (17), 5477 (1980).

(收稿日期: 1989 年 10 月 5 日)

硅酸盐环境标准参考物质中硅的定值方法 ——氟硅酸钾容量法*

张志刚 杨淑珍 黄友芬

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘要 本文详细介绍用氟硅酸钾容量法测定硅的最佳实验条件,与其它方法比较,准确度与经典方法相同,而分析速度大大提高,相对标准偏差为 0.09—0.17%。对各类硅酸盐、国内粘土标样与美国国家标准局(NBS)标样进行测定比较,均得到满意结果。因此,氟硅酸钾容量法测定硅可推荐为仲裁和标准参考物质定值方法。

关键词: 硅酸盐;氟硅酸钾容量法。

硅酸盐中硅的测定,国际上最早采用经典的两次盐酸蒸干脱水重量法。60 年代改为盐酸一次蒸干脱水称重量与比色法测定溶液中残留的硅相结合,该方法从时间上,准确度上都有所改善,但分析周期仍然较长,未能有新的突破。

60 年代初,我国分析工作者也开始研究和应用氟硅酸钾容量法测定硅,并广泛应用

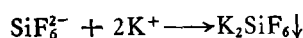
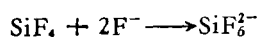
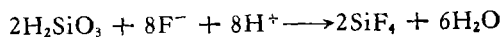
于二氧化硅在 2—99% 之间各种硅酸盐材料常规测定,不但得到了满意结果,而且缩短了分析时间。

一、方法原理

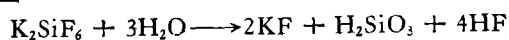
试样碱熔融后,水提取熔融物,硝酸酸

* 本文曾在 1989 年 5 月北京“ISCRM”会议上交流。

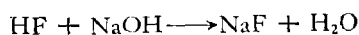
化,在过量钾、氟离子存在下,使硅酸成为氟硅酸钾沉淀,反应如下:



随后再使氟硅酸钾在沸水中水解,释放出 HF



以酚酞为指示剂。用 NaOH 标准溶液滴定释放出的氢氟酸,根据 NaOH 用量求得硅的含量



二、实验条件

氟硅酸钾容量法测定硅其精密度和准确度与沉淀条件、洗涤液配制、干扰元素消除和指示剂选择相关,我国分析工作者在这方面做了大量的研究工作^[1-3]。

1. 沉淀条件选择

氟硅酸钾沉淀与酸度、介质、试液氟离子和钾离子浓度、溶液体积、沉淀温度等诸因素有关。

从图 1 可见,在盐酸介质中氟硅酸钾沉淀其回收率均偏低,在硝酸介质中,在较宽酸度范围 (1.3—5 mol/L) 内,均能得到满意的回收率,一般采用 3 mol 硝酸介质中沉淀。

氟硅酸钾沉淀时,试液中需要过量钾离子和氟离子,才能保证沉淀完全。实验证实,加入氯化钾量与试液体积及环境温度有关,当试液中氯化钾达到饱和状态时,即使试液体积为 70 ml,试液温度为 40℃ 也能获得满意结果(表 1、图 2)。实际分析时,常控制在 40 ml 左右,氯化钾加入量为 2—3 g。

氟化钾加入量与试液体积、温度关系不大,而决定于试液硅的含量,及某些干扰元素,若试液中含有 70—80 mg SiO_2 时,加 1.5 g 氟化钾已足够了,如果含有硼或锑,由于它们也要消耗一定量氟离子,则氟化钾就须多加一些。

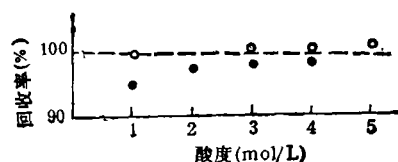


图 1 沉淀介质与酸度

○ 硝酸介质 ● 盐酸介质

表 1 KCl 用量对 SiO_2 沉淀影响

加入 KF 量 (ml 15%)	加入 KCl 量	沉淀体积 (ml)	SiO_2 回收率 (%)
10	不饱和	40	98.12—98.96
10	近饱和	40	99.15
10	饱和	40	99.59—99.97
10	饱和	70	100.2

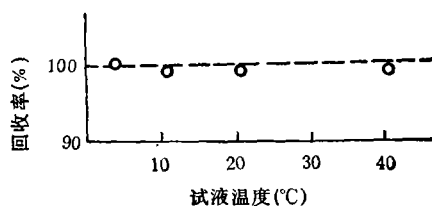


图 2 沉淀温度影响

沉淀放置时间,实验证明,氟硅酸钾沉淀后,搅拌 5 min 立即过滤或放置 2h 过滤,均能得到满意的结果(图 3)。

2. 沉淀的洗涤液和残存硝酸中和

曾收集了用 5% 氯化钾乙醇-水(1+1)溶液和 5% 氯化钾水溶液的洗涤液,用比色法测定硅,前者溶解下来的硅较少,但均不影响硅的回收率。

氟硅酸钾沉淀物中还含有残余的硝酸,因此在中和残存硝酸必须迅速,所消耗氢氧

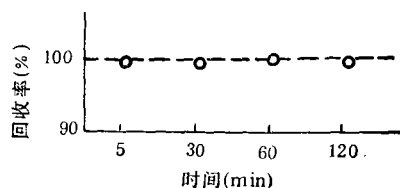


图 3 放置时间对沉淀影响

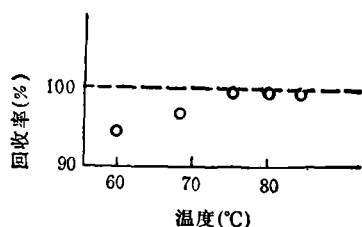
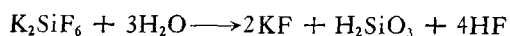


图4 滴定温度

化钠体积不宜过多,最好在5—8 ml 之间。

3. 水解与滴定

氟硅酸钾在热水中水解,生成氢氟酸是一个吸热反应,



故滴定时试液温度和体积直接影响实验结果。不同温度下的滴定结果表明滴定完毕时的温度必须在75℃以上,低于该温度,不能得到准确的结果,而终点也不明显(图4)。为了使滴定试液始终保温在75℃以上,中和残余酸后,往250 ml 塑料杯中注入约200 ml 沸水,并在塑料杯外再用沸腾水浴保温,随后立即用NaOH 标准溶液滴定。

4. 指示剂

酚酞为指示剂,呈微红色时恰在滴定曲线的突跃范围内,终点明显,易于观察,能获得准确的结果。

5. 干扰元素

按照拟定的分析方法,铝90 mg、钛40 mg、锆10 mg、铁100 mg、硼100 mg 均不干扰。以及稀土、锑、铅也不干扰其测定,锗超过1 mg 干扰硅的测定。

三、操作步骤

1. 试剂

15% 氟化钾溶液: 溶解45 g 氟化钾(KF·2H₂O)于300 ml 水,贮于塑料瓶中。

5% 氯化钾乙醇溶液: 溶解50 g 氯化钾于500 ml 水中,用乙醇稀释至1000 ml。

酚酞指示剂: 1% 乙醇溶液。

氢氧化钠标准溶液(0.15 mol/L)。

2. 操作步骤

称取0.1 g 试样于铂坩埚内,加2g 无水碳酸钾,用搅棒仔细混匀后,在煤气灯上先用小火加热,驱除水分,逐渐升温至中火,待碳酸钾全部熔化后,以大火熔融0.5 h,冷却,用少许热水将熔块洗入250 ml 塑料杯中,坩埚内加少许硝酸与热水,用沉淀帚将坩埚壁擦洗干净,再用热水洗净坩埚,并入塑料杯中。然后加15 ml 浓硝酸。保持试液总体积在40 ml 左右,将塑料杯浸在冷水中,冷至室温(20℃左右),加入2g 固体氯化钾,压碎使氯化钾颗粒大部分溶解,再加10 ml 15% 氟化钾溶液,搅拌5 min,用塑料漏斗及中速滤纸过滤,以5% 氯化钾乙醇溶液洗涤烧杯及沉淀各三次。将滤纸连同沉淀取出,放在原塑料杯中,沿杯壁加入10 ml 5% 氯化钾溶液,加5滴酚酞,用0.15 mol/L 氢氧化钠标准溶液中和未洗净的酸,至酚酞变红,用滤纸擦洗杯壁后再浸入溶液中,若红色消失应继续中和至溶液刚呈红色,直至用滤纸反复擦洗杯壁至红色不消退为止,然后沿杯壁加入约200 ml 沸水,并将塑料杯浸入沸水浴中,记下滴定管开始读数,立即用0.15 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定,近终点时,再加10滴酚酞指示剂,继续滴至微红色,经搅拌至微红色不消失即为终点,同时需要进行试剂空白试验。

四、应用

以该方法测定各类硅酸盐材料,例如粘土、玻璃、耐火材料、硅酸盐矿物、耐熔化合物,并对比国内与美国国家标准局(NBS)标准物质等27种样品分析,结果见表2。大量的实验结果证实氟硅酸钾容量法与经典两次盐酸蒸干脱水法、重量法加比色法可相媲美。为此,我们选择该方法参加了国内土壤和河流沉积物环境标准物质中硅的定值工作,并与各种测定方法相比较,其分析结果与经典法具有同样的准确度,相对标准偏差(RSD)为0.09—0.17%,结果见表3。在分析过程中若能注意操作要点,则在数据准确度和速

表 2 各种硅酸盐中硅的分析结果

试样名称	SiO ₂ 分析结果 (%)			定值数据 SiO ₂ %
	容量法	重量法	重量法与比色法 联合测定	
钛玻璃-1	55.64	55.52		
钛玻璃-2	43.44	43.46		
铅玻璃	47.14	46.92		
国瓷胎	69.03	69.05		
云母	46.08	45.82		
含铬耐火材料	10.25	10.14		
铬铁矿	40.08		40.07	
蛇纹石	29.01		29.07	
硫化镍矿	40.14		40.24	
石英砂	96.00		95.58	
氮化硅*	59.46		59.28	
碳硅硼*	27.31		27.12	
碳化硅*	67.90		67.95	
硼玻璃标样	64.63			64.52
钠钙玻璃	72.29			72.10
苏州土	47.10			47.00
白云石	1.12			1.12
钛铁矿	5.66			5.62
赤铁矿	7.90			7.75
高铝土	14.55			14.57
萤石	0.61			0.60
耐火砖	50.16			50.24
NBS. SRM97A (Clay flint)	43.63			43.67
NBS. SRM1C (Limestone argillaceous)	6.84			6.84
NBS. SRM 70C (Feldspar potash)	67.22			67.1
NBS. SRM89 (Lead Barium)	65.48			65.35
NBS. SRM103 ₁ (Chrome refractory)	4.54			4.63

* 指 Si%

表 3 土壤和河流沉积物中硅的定值

标准参考物编号	Si 测定值 (%)							定值 Si (%)
	氟硅酸钾容量法				重量法 ^[a]	重量法 ^[b]	XRF	
	Si (%)	$\bar{x}$	s	RSD (%)				
SRM83-401 (西藏土壤)	30.68, 30.68	30.62	0.051	0.17	30.57	30.60	30.50	30.57±0.11
	30.66, 30.65							
	30.63 30.61							
	30.60 30.57							
	30.53							
SRM 粘土	26.01 26.00	25.96	0.036	0.14	25.90	25.85	25.91	25.91±0.42
	26.00 25.99							
	25.97 25.96							
	25.96 25.94							
	25.93 25.92							
25.90								
SRM85-203 粘土	27.95 27.95	27.92	0.026	0.092	27.66	27.84	27.66	27.86±0.40
	27.93 27.92							
	27.91 27.89							
	27.89 27.89							
SRM84-102 河流沉积物	35.27 35.25	35.22	0.030	0.085	35.10	35.19	35.34	35.17±0.22
	35.23 35.22							
	35.20 35.20							
	35.20 35.18							

[a] 二次盐酸脱水法

[b] 混合酸-动物胶-氯化铵法

度方面都会令人满意。

参 考 文 献

- [1] 张景明等, 硅酸盐学报, 3 (2), 163 (1963).
 [2] 中国科学院上海硅酸盐所, 新型无机材料, 1(4), 59 (1972).

- [3] 建筑材料科学研究院, 玻璃、陶瓷化学成分分析, 第 13 页, 中国建筑工业出版社, 1985 年.
 [4] Sajo, I., *Acta. Chem. Acad. Sci. Hung*, 6, 233 (1955).
 [5] Sinha, B.C., Saha, M.R., Ray, S.K., *Talanta*, 26 (9) 827 (1979).

(收稿日期: 1989 年 12 月 20 日)

• 环境信息 •

美国一座大型的有害废弃物焚烧炉投入使用

美国伊利诺斯州奥克布鲁克市的化学废物处理公司建设一座美国最大的四转窑焚烧炉已开始承接大量工业废物。这套投资 1 亿美元的设备每年可处理 15 万吨松散固体、污泥、液体废物和废物燃料等“高能液体”。

这套每小时产生 1.5 亿 Btu (1Btu = 1055.6 J——译者) 热量的装置安有一个 16×60 英尺、每分

钟旋转 1 周、温度 1500—1900°F 的窑炉, 排出的气体进入一个温度为 2200—2500°F 的强化燃烧室, 用水淬火至 185°F, 同时净化洗涤气体去除各种酸和细颗粒。处理后的粉尘加以填埋, 排放的水注入深井。

申南竹摘译自 *Chemical Engineering*, 97 (3), 25 (1990)

Using the entrapped immobilized cells for treating wastewater is a new technique of biological treatment, but the entrapping agents are so expensive that application of them will be limited. The authors have developed polyvinyl alcohol (PVA) as an entrapping agent with PVA-boric acid method, and have prepared porous PVA-pellets for treating detergent wastewater. The results show that the PVA-pellets have high mechanical stability, good preservative ability, good recovery of activity, nearly no sludge produced, and viability of entrapped cells.

Key Words: entrapped immobilized microbial cells, polyvinyl alcohol.

Determination of Chromium in Wastewater with Nafion Exchange Preconcentration. Flameless Atomic Absorption Spectrometry.

Xu Tongming Shen Huakui Xu Xiaohong Xu Bo xing (Department of Chemistry East china Normal University): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990 pp. 45—48

Nafion is a new type cation exchange polymer. In this experiment coiled tungsten supporter was modified with a thin film of Nafion. Trace amount of Cr (III) in wastewater was exchangeable and could be preconcentrated by the modified supporter. Put it into a graphite cup to take atomic absorption spectrometric measurement. Cr (VI) was reduced to Cr (III) by $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. A satisfactory result was obtained from the exchangeable preconcentration of chemically modified supporter with high selectivity of AAS. This paper introduces determination of Cr (III) and Cr(VI) in wastewater respectively. A buffer solution of 0.01 mol $\text{NaAc}\cdot\text{HAc}$ ($\text{pH}=4.5$) was well suitable for preconcentration. The linear range for determination of Cr(III) was 5—100 ng/ml Cr(III) and recoveries 92—106%. Ten parallel tests of determining a sample solution containing 25 ng/ml Cr(III) gave a relative standard deviation of 5.9%. The characteristic concentration was 2.4 ng/ml Cr (III). More than 10 foreign ions did not interfere the determination.

Key Words: Nafion cation exchange polymer, Cr (III), flameless atomic absorption spectrometry, wastewater.

Volumetric Method for Silicon Determination in Certified Reference Silicates—Potassium Silicofluoride Volumetry.

Zhang Zhigang, Yang Shuzhen, Huang Yongfen(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 48—52

The optimal experimental conditions for determining silicon by using the volumetric method of potassium silicofluoride were presented in this paper. Different types of silicate materials such as clay, glass, refractories, silicate minerals, domestic certified samples and SRM of USNBS are also determined with this method, for which the authors participated the determination of the certified values of silicon in ERM (environmental reference material of soil and pond sediments. After comparing this method with others, it was found that the analytical results of the former one were accurate as those by the classical methods, and its RSD (relative standard deviation) was 0.09—0.17%. So the volumetric method for potassium silicofluoride can be recommended as an arbitrary method or one for determining the certified value of SRM.

Key Words: silicon determination, potassium silicofluoride volumetry

Determining the Ratio of ^{226}Ra to ^{238}U in Samples and Its Application in Environmental Monitoring. Ma Junjie, Han Shouling (Liaoning Provincial Institute of Labour Hygiene, Shengyang): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 53—56

This paper describes the ratio of ^{226}Ra to ^{238}U in 19 kinds of environmental samples in Liaoning Province. The determined results showed that the ratios of ^{226}Ra to ^{238}U in grain and vegetable samples were between 2.6—9.7, mean value was 4.8, those in drinking water between 0.36—0.45, mean value 0.40, and those in soil, ore and phosphate fertilizer were between 0.86—1.10, mean value 0.98. The authors presented a discussion on application of the ratios in environmental monitoring.

Key Words radium-226, uranium-238, environmental monitoring.

Simultaneous Detection of Chlorinated and Organophosphorus Pesticides in Water with GC-ECD. Chen Qinghuo(Henan Provincial General Station of Environmental Hydrogeology, Zhengzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp.56—60

A highly sensitive analytical system of separation and simultaneous detection for chlorinated and organophosphorus pesticides in water with GC-ECD has been presented. The compounds, α -BHC, β -BHC, γ -BHC, σ -BHC, dimethoate, methylparathion, malathion, parathion, p,p'-DDD, p, p'-DDE, o, p'-DDT, p, p'-DDT were well separated in 1.5% OV-17 + 2% OV-210/Chromosorb-WAW-DMCS-HP (80—100 mesh) column, and their retention time was found to be below 15 minutes. It was