

废水中二硫化碳的快速测定

方海军 贾金平 徐殿梁

(上海交通大学应用化学系, 上海 200240)

摘要 对分光光度测定废水中二硫化碳的方法进行了改进, 通过采用管式曝气代替鼓泡法, 提高了汽提效率, 使分析测定一个样品的时间由原 1—2 h 缩短到几 min, 实现了快速测定. 方法的相对标准偏差 $\leq 3.0\%$, 最低检出量为 $5/\mu\text{g}$, 若取水样 10 ml, 最低检出浓度为 0.5 mg/L .

关键词 分光光度, 二硫化碳废水, 快速测定, 双点验证.

在环境监测中, 测定废水中 CS_2 的方法主要有气相色谱法^[1-3]和分光光度法^[4, 5]. 现行的分光光度法^[5]是用鼓泡法把废水中 CS_2 鼓出, 用含铜盐及二乙胺的乙醇溶液吸收. 在铜盐存在下, CS_2 与二乙胺作用生成黄棕色的二乙基二硫代氨基甲酸铜, 根据颜色深浅, 用分光光度计测定. 本工作采用管式曝气代替鼓泡法, 使气水比由原来的 1.0 增加到 10—100, 在一定的进气流速下水样充分液膜化. 大大增加了气体与液膜的接触面积, 使水样中 CS_2 能迅速扩散到气体中, 因此提高了汽提效率, 使曝气时间缩短到几 min.

1 实验部分

1.1 仪器及装置

曝气吸收装置及配套仪器如图 1 所示.

说明: ① 缓冲洗气瓶 2 内装有 200 ml 吸收

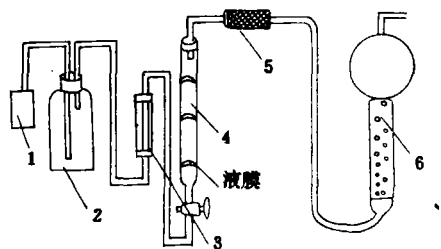


图 1 曝气吸收装置图

1. 气泵 2. 缓冲洗气瓶(2000 ml) 3. 空气流量计 (0—150 ml/min) 4. 曝气管($\phi 10$, 25 ml)
5. 醋酸铅棉 6. U 形多孔板吸收管(20 ml)

液, 以除去空气中所含有的低浓度 CS_2 ; ② 从气泵 1 至曝气管 4 各部分之间的连接可采用乳胶管或橡皮管, 而曝气管之后各部分连接可采用聚四氟乙烯管或玻璃管连接; ③ 曝气管是由内径为 10 mm, 体积 25 ml 左右的玻璃管加接一个旋塞制成, 管上部内壁需进行蚀刻, 使之具有消泡作用. 也可用酸式滴定管替代, 但应在上部吹一个玻璃泡. 曝气管在曝气时, 水样应能充分成膜, 当膜上升到管上部时又能自动破裂.

1.2 试剂

(1) CS_2 : 分析纯.

(2) 乙酸铜-乙醇溶液 称取 0.0500 g 乙酸铜(分析纯), 溶解于少量无水乙醇中, 移入 100 ml 容量瓶中, 并用无水乙醇稀释至标线, 混匀, 在冰箱内保存.

(3) 吸收液 吸取上述乙酸铜-乙醇溶液 5.00 ml 于 500 ml 容量瓶中, 依次加入无水乙醇 300 ml, 经新蒸馏提纯的二乙胺 3 ml 及三乙醇胺 5 ml, 用无水乙醇稀释到标线, 临用前配制, 所配制的吸收液应近无色.

(4) CS_2 标准溶液 在 25 ml 容量瓶中, 加入无水乙醇约 15 ml, 盖塞, 准确称重, 然后加 CS_2 1—2 滴, 盖塞, 再称重, 2 次重量之差即为 CS_2 的重量, 再用无水乙醇稀释上述溶液成一

收稿日期: 1996-02-08

定浓度的 CS₂ 标准溶液。

(5) 乙酸铅棉 称取 10 g 醋酸铅, 溶于 90 ml 蒸馏水中, 加入 5 ml 冰醋酸和 10 ml 甘油, 充分混匀, 浸入脱脂棉, 取出后挤干, 于无 H₂S 污染的室内晾干。贮于广口瓶内。

1.3 试验步骤

(1) 标准曲线 分别取一定浓度、系列体积的 CS₂ 标准溶液于 10 ml 具塞比色管中, 以吸收液调至刻度, 混匀, 放置 5—10 min, 以吸收液为参比, 用 1 cm 比色皿于 436 nm 波长处测定吸光度值(记为 A₀), 作 A₀-c 曲线。

(2) 工作曲线及试样分析 按图 1 连接装置, 在吸收管中加入 10 ml 吸收液。取一定浓

度、系列体积的标准溶液于曝气管中, 在一定的曝气速度下经过一定时间的曝气, 测定吸收液的吸光度值记为 A₁, 作出 A₁-c 曲线。

(3) 干扰离子的影响 取一定浓度, 一定体积的标准溶液于曝气管中, 加入一定浓度的 S²⁻ 离子, 摇匀后放置 5 min, 同(2)步骤测定吸光度值; 与同样情况下不加 S²⁻ 离子的吸光度值 A 比较。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

试验结果列于表 1, 计算回归方程。

2.2 测定参数的确定

表 1 标准曲线测定结果

CS ₂ /mg · L ⁻¹	5.14	25.48	50.96	76.44	89.18	101.92	125.00	132.64	165.80
吸光度	0.019	0.183	0.396	0.604	0.714	0.829	0.991	1.080	1.328
回归方程式	$Y=aX+b=0.0082X-0.0230$						$r=0.9997$		

2.2.1 曝气时间与回收率的关系

固定曝气速度 80 ml/min, 在不同的曝气时间下, 测得不同吸收液的吸光度值 A₁, 计算回收率, 作时间-回收率关系图(见图 2)。

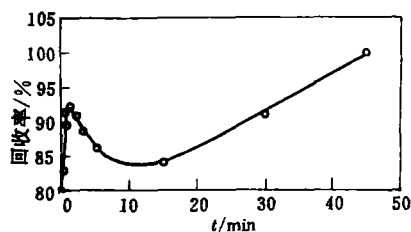


图 2 曝气时间与 CS₂ 回收率关系

实验发现, 回收率并不简单地随时间增加而提高, 而是表现出一种较复杂的变化。在 0—1 min 之间, 回收率随时间增加而提高, 以后回收率又下降, 经过长时间曝气, 回收率又上升。其原理及溶解过程可作如下解释。

第 1 步: 刚开始曝气时, CS₂ 被不断汽提出来, 气泡中的 CS₂ 扩散并溶于吸收液中的无水乙醇内, 这个过程属于溶解过程, 是可逆的, 且非常迅速。第 2 步则不可逆, 且速度相对缓慢。经过 1 min 的曝气, 由于曝气管的高效, 水中

CS₂ 基本上被汽提出来, 并溶于无水乙醇中, 但由于反应动力学的原因, 此时部分 CS₂ 并未立即与二乙胺铜盐作用。如果停止曝气, 则经过一段时间, 所有溶解于乙醇中的 CS₂ 都与二乙胺铜盐作用, 使吸光度最大, 出现了图中的峰值。如果当时不停止曝气, 由于水样中已基本上无 CS₂, 流出曝气管的气泡中 CS₂ 浓度很低, 进入无水乙醇中的 CS₂ 减少, 则方程式(1)向左进行, 使那些溶解而未反应的 CS₂ 又被气泡带走。所以使回收率反而下降(通过在吸收管后面加接另一吸收管, 测定后一吸收管中吸收液的吸光度, 证明了这一点), 鼓气时间更长, 由于吸收液中无水乙醇的挥发, 生成的黄棕色二乙基二硫代氨基甲酸铜被浓缩(吸收液的体积减少), 表现为吸光度增大, 表观回收率提高, 实际上回收率并未增加。原方法^[5]为了追求表观回收率接近 100%, 不得不控制曝气时间在 60 min 以上, 曝气速度 100ml/min。但由于无水乙醇的挥发受到外界因素的影响(如气温, 湿度, 曝气速度的波动等), 往往造成大的误差, 甚至会出现回收率大于 100% 的情况^[5]。而这实际上是不可能的, 因为气泡在吸收管中的停留时间

有限,因而气泡中的CS₂不可能完全扩散到无水乙醇中,总有少量被带走,所以实际回收率应小于100%。

如上所述,采用管式曝气,提高了曝气效率,使曝气在1 min结束,用秒表计时,比较容易实现,而且回收率也达90%以上,灵敏度与原方法相差不大。

2.2.2 曝气速度与回收率的关系固定曝气时间为1 min,采用不同的曝气速度,测定吸光度值,做曝气速度与回收率关系图(见图3)。

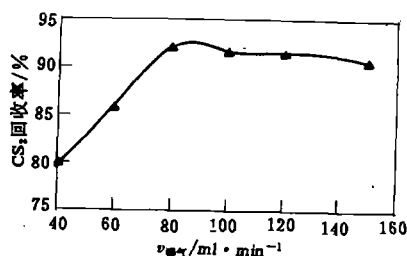


图3 曝气速度与回收率关系曲线

从图3中可以看出,曝气速度太小,在1 min内未能把水样中CS₂汽提完全,所以回收率低,而曝气速度过大,则气泡中CS₂未能完全扩散进入吸收液中就被带出,也造成回收率降低,故曝气速度应当适中,对于本装置为80 ml/min。

2.2.3 干扰离子的影响

由于S²⁻离子,特别是H₂S会同吸收液反应,对测定有干扰,可以通过加醋酸铅棉使之除去。实验发现,只要保持醋酸铅棉新鲜,就能有效排除其干扰,结果见表2。这里采用醋酸铅棉代替原方法^[5]中的醋酸铅吸收液。由于醋酸铅棉按气流方向顺序变黑,使它的失效点方便可见。而用吸收液时,只要有S²⁻进入,液体就一直处于黑色,难以发现失效点,这也是本方法的一个改进之处。

2.3 工作曲线的绘制

把不同浓度的标准溶液放于装置中测定其

表2 干扰离子影响比较

加S ²⁻ 离子后A值	0.038	0.293	0.386	0.663	0.792	0.805
未加S ²⁻ 离子A值	0.040	0.293	0.385	0.662	0.790	0.804

吸光度值,结果见图4。

以吸光度值与相应的浓度值进行线性回归,得回归方程式:

$$Y = aX + b = 0.0075X - 0.0182$$

$$r = 0.9997$$

式中: X 为CS₂的浓度(mg/L), Y 为相应的吸光度值。

本方法在很宽的吸光度范围内都有很好的线性,测定范围宽(从5 μg到165 μg有很好的线性关系),因而可对各种浓度的废水直接测定,而不必象原方法那样需对高浓度废水进行稀释,从而减小误差,提高了方法的重现性。且具有灵敏度高(其最低检出量为5 μg)的特点。若取样10 ml,则最低检出浓度为0.5 mg/L,能满足环境监测要求(废水排放标准为10 mg/L)。

2.4 方法的准确度实验

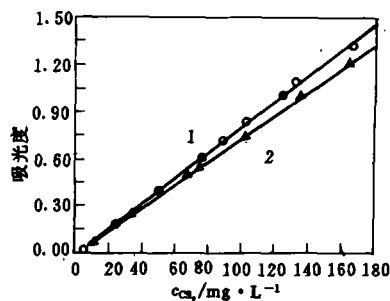


图4 标准曲线与工作曲线

1. 标准曲线 2. 工作曲线

对不同浓度的标准溶液和实际水样(上海高桥化工二厂粘胶丝生产废水)进行10次测定,其平均结果列于表3。可见方法的精密度较高。

2.5 加标回收试验

取一定浓度的实际水样,加入不同体积浓度为101.92 mg/L的标准样品,分别测定吸光

表 3 实验的相对标准偏差与回收率¹⁾

样品浓度 /mg · L ⁻¹	$\bar{A}_0$	$\bar{A}_1$	相对标准 偏差 S	回收率 $\bar{A}_1/\bar{A}_0$ ×100%
5.14	0.019	0.018	0.59	94.1
13.29	0.086	0.080	1.02	93.0
24.87	0.181	0.168	0.88	92.3
48.90	0.378	0.348	1.12	92.0
67.32	0.529	0.488	1.51	92.2
125.85	1.009	0.936	1.47	92.8
164.75	1.328	1.208	1.66	91.0
1258.52 ²⁾	0.991	0.910	2.65	91.9
实际水样		0.620	1.44	

1) $\bar{A}_0$ 为标准样品直接进行吸光度测定所得值, $\bar{A}_1$ 为标准样品加入装置曝气后所测得值

2) 样品和实际水样因为浓度过大, 取 0.1 ml 样品于装置中曝气测定值, 其它样品取 1.0 ml

度值, 计算加标回收率, 结果见表 4.

2.6 双点验证

测定过程中为保证测定浓度能在工作曲线

表 4 加标回收试验结果

测定项目	实际 水样	加入标样量/ml			
		0.10	0.20	0.30	0.4
吸光度 A_1	0.265	0.341	0.417	0.492	0.569
浓度/mg · L ⁻¹	37.76	47.89	58.03	68.03	78.23
加标回收率/%		99.4	99.4	99.0	99.1

(上接第 64 页)

鱼、宽叶香蒲草和驴蹄草最低检出浓度分别为 0.050 $\mu\text{g/L}$ 、0.011、0.009、0.028 和 0.02 mg/kg.

总之, 采用液相色谱紫外检测器能灵敏、有效地分析水环境中 RH-5992 的残留, 并且方法简单, 效率高. 若将此方法稍加改动, 也可用来分析其它农林产品中 RH-5992 残留.

的线性范围内, 笔者提出了双点验证法. 具体做法是: 根据参考信息确定测试取样体积 V (0—10 ml), 再取一份 1.2 V 体积, 分别放于不同的曝气管中, 加水至 10 ml 曝气, 测定其吸光度记为 A_1 及 A_2 , 若 $A_2/A_1 = 1.2$ 则测定值可靠; 若偏低 (<1.18) 则说明所取体积太大, 应减小取样量, 重新测定, 直到满足为止. 因为测定速度很快, 这并不耽误多少时间, 其实质是一种保证数据可靠的验证性“平行实验”.

3 结论

通过对原方法的曝气方式及除干扰方式进行改进, 提出了一种方便快捷测定废水中 CS_2 的方法, 且方法的准确度、精密度与抗干扰性都有所提高, 并讨论了有关机理. 方法的测定时间在 10 min 以内, 最低检出浓度为 0.5 mg/L.

参 考 文 献

- 1 Francois C et al. . Anal. Chem. , 1989, **61**: 112
- 2 Russo M. Ann. Chim. , 1992, **82**(7-8): 397
- 3 Janzer D et al. . Int. J. Environ. Anal. Chem. , 1992, **48**(1):17
- 4 Hans H R. Gunther Fischer Mikrochim. Acta. , 1984, **2**(3-4): 237
- 5 朱心. 上海环境科学, 1990, **9**(4):24

参 考 文 献

- 1 农药检定所. 农药科学与管理, 1993, **4**: 11—13
- 2 Hurt S S. Bulletin on RH-5992 Toxicology, 1990: 2
- 3 杨新玲, 陈馥衡. 农药科学与管理, 1994, **3**: 14—19
- 4 Agriculture Canada. Food Production and Inspection Branch Report. 1987: 56
- 5 ACS Committee on Environmental Improvement and Subcommittee on Environmental Analytical Chemistry. Anal. Chem. , 1980, **52**: 2242—2248

Longsheng et al. (Institute of Marine Environmental Protection, SOA, Dalian 116023); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(5), 1996, pp. 56—58

In this paper, the residue of pollutants in economical shellfish along the coast of Huanghai and Bohai Seas during July 1990 and December 1991 was investigated. The background value of concentration of the petroleum hydrocarbons in mollusc along the coast has been calculated. Its overall range is 3.47—19.7 mg/kg (wet), and upper limit of the background value was utilized as assessment standard for the pollution level of oil in shellfish along the coast, the sea area division on pollution degrees of oil in mollusc was done. The results showed that content of oil in shellfish of Dalian bay and Changjiang River estuary and west Jinzhou bay is higher, and the coast of north Huanghai Sea from Yalujiang River mouth to Dayao bay is lower.

Key words: economical shellfish, petroleum hydrocarbons, background value, the coast of Huanghai and Bohai Seas.

Study on the Spectrophotometric Determination of Lead with DBS-Chlorophosphonazo. Zhao Shulin et al. (Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang, 110021); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(5), 1996, pp. 59—61

In acidic solution, lead forms a blue colour complex with DBS-chlorophosphonazo. This complex exhibits absorption maximum at 635 nm with apparent molar absorptivity of $4.7 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The molar ratio of lead to DBS-Chlorophosphonazo has been found to be 1 : 2. Beer's law is obeyed in the concentration range of 0—20 μg per 25 ml. This colour reaction has been used directly for the spectrophotometric determination of lead in cosmetics and dust of smelting copper with satisfactory results.

Key words: DBS-chlorophosphonazo, lead, spectrophotometry.

Determination of RH-5992 in Aquatic Environment by Liquid Chromatography. Zhu Jiusheng. (Institute of Plant protection, Shanxi Academy. of Agri. Sci., Taiyuan 030031), K. M. S. Sundaram and R. Nott (Forestry Canada, Forest Pest Management Institute Ste., Marie P6A 5M7); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(5), 1996, pp. 62—64

A method was developed to determine RH-5992 in some aquatic environment matrixes. The procedure included solvent extration, liquid-liquid partition, column cleanup and liquid chromatographic determination. RH-5992 was analyzed on a liquid chromatograph equipped with a diode-array UV detector set at 236 nm, using a RP-8, 10 μm column with a mobile phase of acetonitrile-dioxane-water. Mean recoveries for analyte ranged from 85% to 98%, with coefficient of variation from 6% to 9%. Limits of detection were 0.050 mg/kg for natural waters and from 0.009 to 0.028 mg/kg for other matrixes.

Key words: RH-5992, aquatic environment, residual analysis, high performance liquid chromatography.

A Comparative Analysis for the Pollutants Derived from H Acid in Underground Water. Liu Meijun et al. (Dept. of Chem. Zhengzhou University, Zhengzhou 450052); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(5), 1996, pp. 65—67

The brown red pollutants in underground water derived from a dyestuff intermediate-H acid (4-amino-5-hydroxy-2,7-naphthalene disulfonic acid) were extracted by means of reduced pressure concentration, column chromatographic separation. The extracted pollutants were primarily tested by alkali fussion, and then undertaken the comparative analysis between the pollutants and some standard samples which were selected as possible pollutants in the light of the actual conditions. According to the thin layer chromatography and IR spectrometry of them. It can be established that the brown red pollutants were the derivatives of H acid oxidized by air for a period of time in underground water.

Key words: pollution in underground water, H acid, thin layer chromatography.

Fast Determination of Carbon Disulfide in Wastewater.

Fang Haijun et al. (Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(5), 1996, pp. 68—71

This paper studied an improving method using spectrophotometry to determine CS_2 in wastewater. By using tube-strip system instead of washing gas bottle, the stripping efficiency was raised, and the stripping time was reduced greatly. Nearly no declining sensibility and accuracy of analysis, the time of analysis was shortened from 1—2 hours to several minutes. The carbon disulfide in wastewater can be determined quickly. Analytical precision is <3% of RSD, mass of detection limit <5 μg , recovery >90%. If the wastewater sample is 10 ml, the lowest detection consistence is <0.5 mg/L.

Key words: wastewater, fast determination, spectrophotometry, CS_2 .

The Studies and Assessment for Ecological Environment and Social Economic Conditions in the Upper Reaches of the Changjiang River. Zhong Xianghao et al. (Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences and Ministry of Water Conservance, Chengdu 610041); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(5), 1996, pp. 72—75

The area is distributed in the watersheds of the Wujiang River and the Changjiang River which includes the Jialingjiang River, the Qujiang River, the Fujiang River, the Tuojiang River and the upper reaches of Minjiang River in the upper reaches of the Changjiang River. Applied the integrated standpoint under guidance of the theory of systems science, the characteristics of natural and social economic environment and the assessment for their effects on the forests, ecological economic divisions and macroscopic overall arrangement of the ecology-economic protection forest system, and quantitative forecast for development prospects of the protection forests in each of the ecological economic divisions have been studied. A great quantity of technological data, and quantitative and qualitative assess-