

监测分析

水中钙、镁及其总量的半自动光度滴定

朱建中 金云龙 薛静琪

(中国科学院上海冶金研究所)

陈正夫 山祖慈

(上海市环境监测中心)

我国的环境标准分析方法中,水的硬度系采用 EDTA 滴定法^[1]。标准方法提及:“有些金属离子使铬黑 T 退色,或使终点不明显”;“水样中的悬浮物或胶状物也影响终点”;“滴定时最好在常温下进行,因为温度太低时颜色变化较缓慢,而整个滴定过程要求不超过 5min”;“滴定时最好使用日光或日光灯,以利于滴定终点的判别,如用白炽灯可在终点时观察到蓝中带有淡红的色彩。”上述各点都给标准方法的实施带来了一定的困难。另外,传统的 EDTA 滴定法均系手工操作,用目视法判断滴定终点,这样就对分析操作人员提出了较高的要求。我们利用自行研制的 FDT-1 型光纤双波长光度滴定仪,配以自动加液器和同步记录仪,实现了水中钙、镁及其总量的半自动光度滴定,获得了满意的结果。其灵敏度、精密度、准确度、测定范围和对悬浮物的抗干扰能力方面均比目视法要好。

实 验

一、试剂

EDTA 原始溶液 准确称取 Na_2EDTA (基准试剂) 37.224g, 用去离子水溶解后移至 1000ml 容量瓶, 用去离子水稀释至刻度。此时 EDTA 的浓度为 $1.000 \times 10^{-1} \text{mol/L}$ 。其它所需浓度由此逐级稀释。

钙原始溶液 准确称取 10.000g 无水碳酸钙, 放入 500ml 锥形瓶中, 逐滴加 (1+1) HCl 使 CaCO_3 完全溶解。加 200ml 去离子水, 煮沸几分钟以赶掉 CO_2 , 冷却后移入 1000ml 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度。此时钙的浓度为 4.004mg/ml, 其它所需浓度由此逐级稀释。

镁原始溶液 准确称取 10.000g 硫酸镁 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 用去离子水溶解后移入 1000ml 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度。此时镁的浓度为 0.986mg/ml。其它所需浓度由此逐级稀释。

滴钙缓冲液 20% (W/W) 氢氧化钾水溶液, 置于塑料瓶中。

滴钙指示剂 钙试剂固体粉末。

滴钙镁总量缓冲液 称取 16.9g 氯化铵, 用去离子水加热溶解, 冷却后移至 250ml 容量瓶中, 加 143ml 浓氨水, 用去离子水稀释至刻度。

滴钙镁总量指示剂 称取 0.5g 铬黑 T 和 4.5g 盐酸羟胺, 溶解于 100ml 95% (V/V) 的乙醇中, 冰箱中冷藏保存。

上述所用试剂除特别注明外, 均用试剂纯 (GR)。滴定低含量时, 必须做空白试验。

二、实验系统

作者使用的实验系统如图 1 所示。有关

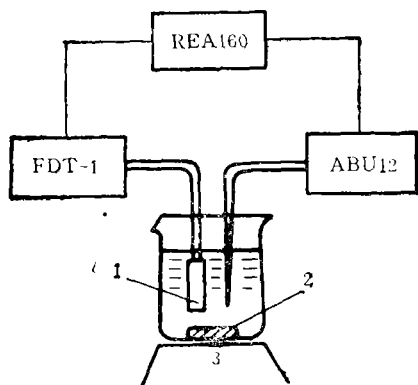


图 1 光度滴定的半自动化实验系统

1. 光纤探头 2. 搅拌子 3. 磁力搅拌和加热器
FDT-1 型光纤双波长光度滴定仪(中国科学院上海冶金研究所制), REA 160 Titrigraph Module, ABU 12 Autoburette (丹麦 Radiometer 公司)

FDT-1 型光纤双波长光度滴定仪的细节可参阅文献[2]。仪器上的干涉滤光片的透射波长分别为: $\lambda_1 = 503\text{nm}$ (半宽度 10nm); $\lambda_2 = 623\text{nm}$ (半宽度 14nm)。

三、操作步骤

将待滴定溶液置于 50ml 烧杯中, 开动磁力搅拌加热器(温度控制到所需值), 滴加指示剂。将冲洗干净的光纤探头和加液管插入溶液。调节滴定仪上的调零旋钮, 使表头读数为零。开动自动滴定管。滴定开始时, 加液速度可大一些; 接近终点时, 加液速度应减至最小。整个滴定过程被滴定记录仪同步地记录下来, X 轴表示 EDTA 加入量, Y 轴表示吸光度的变化。根据吸光度转变点所对应的 EDTA 溶液的体积, 即可计算出待测元素的含量。

滴定钙镁总量时, 吸取 1ml 至 40ml 的试样于 50ml 烧杯中, 加 1ml 滴钙镁总量的缓冲液, 用去离子水稀释至 50ml , 此时 $\text{pH} = 10.0$, 在滴定前滴加二滴(约 0.16ml) 铬黑 T 溶液。滴定钙时, 吸取 1ml 至 40ml 的试样于 50ml 烧杯中, 加 4ml 滴钙缓冲液, 用去离子水稀释至 50ml , 此时 $\text{pH} = 12.0$, 在滴定前加少许钙试剂固体粉末。

结果和讨论

一、精密度和检测下限

取 10ml 自来水样, 按上述步骤用 $5.000 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 浓度的 EDTA 溶液滴定钙镁总量, 消耗 EDTA 的毫升数 9 次重复分别为: $2.079, 2.081, 2.079, 2.078, 2.074, 2.080, 2.081, 2.081, 2.082$ 。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 2.4 \times 10^{-3} (\text{ml}),$$

R. S. D. = 0.12% 。

以 3σ 来估算检测下限得: $3.6 \times 10^{-9}\text{mol}$ (相当于 $0.14\mu\text{g}$ 钙或 $0.09\mu\text{g}$ 镁)。

二、滴定范围

取 10ml 浓度为 4.004mg/ml 的钙溶液, 用 $1.000 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 浓度的 EDTA 溶液滴定, 精密度 $\sim 0.1\%$; 取 1ml 浓度为 $4.004\mu\text{g/ml}$ 的钙溶液, 用 $5.000 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 浓度的 EDTA 溶液滴定, 精密度 $\sim 3\%$ 。配制更高浓度的 EDTA 溶液将会遇到困难; 用更低浓度的 EDTA 溶液滴定时, 滴定曲线的突变不明显。因此钙的滴定范围为 40mg 至 $4\mu\text{g}$ 。同样的实验可知, 镁的滴定范围为 24mg 至 $2.4\mu\text{g}$ 。

三、准确度

取 10ml 中国环境监测总站水标样 CW 1102, 按上述步骤用 $5.000 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 浓度的 EDTA 溶液分别滴定钙和钙镁总量, 根据两者差值算出镁含量。结果如表 1 所示, 实验结果表明, 本方法的准确度符合中国环境监测总站标准参考物质 CW 1102 所规定

表 1 CW1102 标样 Ca 和 Mg 的分析结果

方法	元素	钙 ($\mu\text{g/ml}$)	镁 ($\mu\text{g/ml}$)
推荐值		7.92 ± 0.48	0.613 ± 0.032
本方法		7.85	0.60
AAS		8.02	0.59

表 2 滴定 10ml 自来水试样悬浮物对测定的影响

EDTA消耗量 (mL)	加入量 (mg)	悬浮物种类						
		0	5	10	15	20	25	30
白色纤维素		2.079	2.080	2.076	2.079	2.075	2.073	2.072
黑色碳粉		2.079	2.081	2.083	2.080	2.075	2.072	2.068

表 3 环境试样钙镁含量测定结果

分析项目		试 样					
		分析方法					
硬度		河 水	江水 1	江水 2	井 水	雨 水	自来水
(m mol/L)	本仪器	1.790	1.080	1.066	0.920	0.220	0.208
	AAS	1.800	1.076	1.072	0.910	0.228	0.207
钙	本仪器	53.98	30.32	30.03	10.20	7.89	2.73
	AAS	53.87	29.59	29.68	9.22	7.96	2.72
镁	本仪器	10.80	7.87	7.72	16.18	0.573	0.87
	AAS	11.09	8.24	8.04	16.53	0.704	0.81

的要求。

四、悬浮物干扰

在 10ml 自来水试样中分别加入白色纤维素、黑色碳粉等 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 mg, 按上述步骤用 5.000×10^{-4} mol/L 浓度的 EDTA 溶液滴定钙镁总量, 结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出, 悬浮物加入量小于 20mg 时, 对测定结果无明显影响 (偏差 $< 0.2\%$)。

五、回收率

在 10ml 自来水试样中加入 10ml 浓度为 $4.004 \mu\text{g/ml}$ 的钙溶液, 按上述步骤用 5.000×10^{-4} mol/L 浓度的 EDTA 溶液滴定钙, 重复四次, 测得 EDTA 消耗量为: 2.285, 2.291, 2.290, 2.285(ml)。自来水的 EDTA 消耗量为 2.079(ml) (9 次重复平均值)。计算回收率为 101.2%。

六、实样测定

吸取各种水样 10ml, 按上述步骤分别滴定钙镁总量和钙, 相减后得镁量。分析结果如表 3 所示。表中还列出原子吸收法

(AAS) 测定的结果, 以便比较。

表 3 的结果说明, 利用本仪器进行半自动光度滴定, 其分析结果与原子吸收法的分析结果是一致的。

小 结

利用 FDT-1 型光纤双波长光度滴定仪进行环境水样中钙镁及其总量的半自动光度滴定有如下优点: (1) 灵敏度、精密度、准确度都比较高, 特别是要滴定 μg 量的钙镁时, 目视法就难以胜任; (2) 对悬浮物具有较强的抗干扰能力 (3) 滴定时与环境条件 (如室温、照明光等) 无关; (4) 提高了分析速度, 滴定过程仅需 1—2 分钟, 因而特别适用于指示剂易退色的情况; (5) 记录仪记下了整个滴定过程的完整信息, 可供今后查阅和研究。初学者不必担心因判断终点失误而使实验失败。鉴于上述优点, 我们认为 FDT-1 型光纤双波长光度滴定仪具有推广价值。

该仪器还适合于水中三价铬和总铬、水中氰化物、溶解氧、硫化物、COD、挥发酚等的测定。

参 考 文 献

- [1] 城乡建设环境保护部环境保护局, 环境监测分析方法, 72 页, 中国环境科学出版社, 1986 年。

- [2] 朱建中、盛娟娟、金云龙, 实用新型专利公报, 4 卷 11 号, 第 84 页, 中华人民共和国专利局, 1988 年 3 月 16 日。

(收稿日期: 1988 年 2 月 22 日)

用 碘 量 法 一 次 测 定 BOD_5

韩相奎 金承基*

(哈尔滨建筑工程学院)

许 丽 娟

(黑龙江省环境监测中心站)

五日生化需氧量 BOD_5 是一个重要水质指标, 普遍采用“标准方法”进行测定^[1]。当被测水样中含有无机或有机还原性物质时, 则于测定过程中发生溶解氧对这些物质的化学氧化作用, 产生化学氧化耗氧。这部分化学耗氧迭加在五日培养过程中的生物化学耗氧之上, 使生化需氧量结果偏高。而且, “有一些有机化合物, 在用标准法测定 BOD 时有耗氧, 实际上在 BOD 标准测定条件下并不进行生物反应, 其耗氧是化学氧化耗氧”^[2]。如果用这些有机化合物 BOD 标准法测定值来评价其可生化性, 指导生物处理废水的研究, 就会造成错误。因此, 准确测定 BOD 值是十分重要的。

BOD_5 一次测定法就是, 培养的当日不测定溶解氧, 五日后取出测定溶解氧, 一次测得 BOD_5 。一次测定通过在一份废水培养液中加入细菌失活剂来实现。在两份培养液中, 加细菌失活剂的那份培养液在五日培养过程中只产生化学氧化耗氧, 而不加细菌失活剂的那份培养液在五日培养过程中既有化学氧化耗氧又有生物化学耗氧, 二者之差便为五日培养过程中的生物化学耗氧, 排除了化学氧化耗氧带来的干扰。

一、试 验 条 件

$HgCl_2$ 溶液 10mg/mL

浓盐酸

其它同“标准方法”

二、失活剂毒性试验

据资料介绍^{[3][4]}, Hg^{2+} 和 H^+ 具有良好

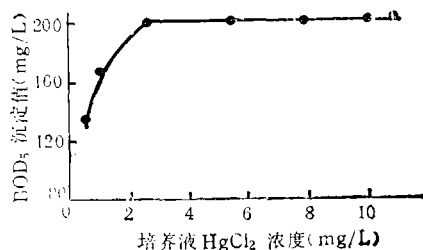


图 1 $HgCl_2$ 毒性曲线

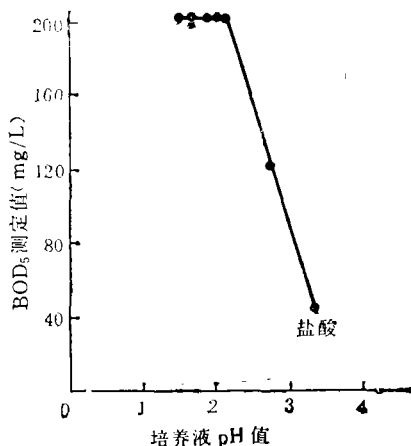


图 2 盐酸毒性曲线

* 导师。

and for direct recovery of hydrogen sulfide, the treatment results are improved, the process is simplified and less equipment is required. (See pp. 40—45)

Research on Emission of NO_x in the Pre-Combustor of Coal Water Slurry (CWS) Spray Combustion

Cao Xinyu *et al.* (Zhejiang University, Hangzhou)

A study of formation and emission of NO_x in the pre-combustor of coal water slurry (CWS) and oil spray combustion has been presented in this paper. The experiments showed that emission of NO_x and flame temperature in two-stage burning were lower than that in one-stage burning. The emission of NO_x was lower than 150 ppm (based upon 6% excess of air), as using pre-combustor in burning coal water slurry. Thus CWS may be considered as a cleaning fluid fuel, and the pre-combustor is a less pollution combustion device, (See pp. 45—49)

Determination of Calcium and Magnesium in Water Samples Using Semi-Automatic Photometric Titration

Zhu Jianzhong *et al.* (Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai); Chen Zhengfu *et al.* (Shanghai Environmental Monitoring Centre, Shanghai)

Calcium and magnesium in water samples were determined by using an apparatus with a dual-wavelength fiber-optic probe for semi-automatic photometric titration. The subtraction of the signals of two light beams of different wavelength which pass the same titration solution eliminated the turbidity and dilution effects and increased titration sensitivity. No interference was found as the amounts of suspension was less than 20 mg in 50 ml sample solution. It took 1—2 min. for single titration. The limits of detection and measurement range of calcium and magnesium are 0.14 μg , 0.09 μg (3.6×10^{-9} mol) and 4 μg —40 mg 2.4 μg —24 mg respectively. R. S. D. and recovery of this method are 0.12% and 101.2% respectively. Analytical results of this method for six kinds of water samples are in agreement with that of A. A. S. method (See pp. 50—53)

Iodometric Once Determination of BOD_5

Han Xiangkui, Jin Chengji and Xu Lijuan (Harbin Institute of Architecture and Civil Engineering, Harbin)

A sensitive, accurate and handy method is presented for determination of BOD_5 . Two flasks of culture solution were prepared. Solution of mercuric chloride or concentrated hydrochloric acid was put into one flask, so that the bacteria in it would lose activity. Then two flasks were cultured at same time. Five days after, the dissolved

oxygen was determined using iodometry, by which value of BOD_5 was once measured. This method would avoid interference of consumed oxygen of chemical oxidation. (See pp. 53—56)

Principles and Procedures of the Design of Regional Environmental Management Information Systems

Cheng Shengtong *et al.* (Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing)

Environmental Information Data Base (EIDB) is one of the key projects in China during 7th Five-Year Plan. The authors offered a proposal on the principles and the methods of the system design as follows: the environmental information and its features, the basic model of environmental management and its information system in China, the function analysis on regional environmental management in operation, principles of design and the developing procedure of regional environmental management information system.

Based on the tenets of management information system and the real situation of China, the principles and the procedures of regional environmental management information system (REMIS) have been proposed in this paper. (See pp. 57—61)

Application of Group Analytical Hierarchy Process to the Problems of Beijing Water Resources

Huang Ganliang *et al.* (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing); Xu Shubo (Institute of Systems Engineering, Tianjin University)

For the purpose of studying serious water shortage in Beijing area and its countermeasures available, group AHP was used to synthesize the opinions and judgements of 63 experts from all walks of life in Beijing in this paper. Five rounds of expert consultation were done, and the model structure was established on the basis of first round expert consultation and repeated discussion and consideration. Eigenvalue method was chosen for the calculation of the system on computer Victor-9000. In order to reduce the errors of results, fuzzy treatment was adopted and structure treatment was conducted. In result, the composite weight of strategic objective level, of constraint level, of measurement level as well as alternative level were completed and its corresponding priorities were set up. (See pp. 61—67)