

印染废水中低含量阴离子洗涤剂的二次标准加入法测定

何亚明 江 天* 董银卯

(北京轻工业学院化工系, 北京 100037)

摘要 用次氯酸钠-亚硝酸钠-氨基磺酸铵预处理, 以消除染料对测定的干扰; 采用二次标准加入法, 并利用简单的迭代运算, 求得被测液中阴离子洗涤剂含量。本方法对印染废水的测定上下限分别为 6.0mg/L 和 0.75mg/L 。经 5 个实验室对 LAS 含量为 0.78mg/L 和 6.7mg/L 的实际印染废水的协作试验验证, 其重复性相对标准偏差分别为 5.0 和 4.5%, 再现性相对标准偏差为 5.2 和 9.7%。

关键词 二次标准加入法, 迭代运算, 氧化分解预处理, 印染废水、阴离子洗涤剂。

阴离子洗涤剂 (AD) 是国际公认的污染物之一。标准方法均为亚甲蓝比色法^[1], 但该方法不适用于污染水体测定, 而污染水体中尤以印染废水中的测定最难。对 AD 含量在 5mg/L 以上的废水, 笔者曾建立了电位滴定法^[2]。然而, 印染纺织工业废水中, AD 含量往往低于 5mg/L 。为此, 在文献[2]的基础上, 本工作建立了二次标准加入法, 并确定了相应的预处理步骤, 对所建方法确定了测定上、下限, 精密度和准确度。受国家环境监测总站委托, 组织了北京市有关研究所、监测站等 5 个单位对本法进行了协作试验验证。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

1.1.1 仪器

PXJ-1B 型数字式离子计, 精度 $\pm 0.1\text{mV}$; PVC-AD 电极, 自制; 固体参比电极; 微孔可拆卸式过滤器; 标定过的 0.2ml 分度吸管; $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 混合纤维滤膜; pH 精密试纸 (0.5—5.0); SHARP EL-1500S 计算器

1.1.2 试剂

分析时均使用符合国家标准或专业标准分析纯试剂、去离子水, 试剂配制一般用煮沸放冷的去离子水。

(1) 次氯酸钠溶液 有效氯含量为 10g/L 。

(2) 总离子强度调节缓冲液 I 0.05mol

$/\text{L}$ 柠檬酸- 0.5mol/L 磷酸二氢钠- 1mol/L 氯化钠。

(3) 总离子强度调节缓冲液 II 浓度为缓冲液 I 的 $1/10$, 用硫酸调 pH 至 4。

(4) LAS 标准储备液 准确称取 LAS 标准品 ($200\text{—}250\text{mg}$), 称准至 0.0001g , 用水溶解, 并在 250ml 容量瓶中定容, 4°C 保存。

(5) 加标用 LAS 标准溶液 将储备液稀释 5 倍, 4°C 保存。

(6) PVC-AD 电极活化液 10^{-3}mol/L LAS 溶液。

(7) 亚硝酸钠溶液 25g/L 。

(8) 氨基磺酸铵溶液 12g/L 。

1.2 实验步骤

(1) 采样及样品预处理 用清洁玻璃瓶采集和保存样品。水样采集后, 用 $1+4$ 硫酸酸化至 $\text{pH} = 2$, 并立即经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 滤液应尽快分析。

取样量以 100ml 定容液中含 $0.6\text{—}1.2\text{mg/L}$ LAS 为准。

将所取样置于 100 或 50ml 烧杯中, 每 10ml 加 0.04ml 次氯酸钠溶液, 在电炉上边搅拌边加热至冒气 (70°C), 冷却至 35°C 左右, 加 0.16ml 亚硝酸钠溶液和 1ml 氨基磺酸铵溶液, 将杯内

* 现在北京纺织科研所环保室 (100026) 工作
1992 年 6 月 23 日收到修改稿

1) 国家环保局规划标准处等编, 水与大气质量分析方法
国际标准, 1986 年, 第 118 页。

的溶液定量转移至 100ml 容量瓶中, 不时震荡 10min, 加 10ml 缓冲溶液 I, 加水至 95ml 左右, 调 pH = 4 后定容. 吸取该定容液 25.00ml 于 50ml 烧杯中, 作测定用. 吸取 15ml 于另一 50ml 烧杯中, 加缓冲溶液 II 至 25ml 作预平衡液待用.

(2) 测定 PVC-AD 电极在测定前应在活化液中活化半小时, 并用多杯水清洗至电位大于 400mV (相对于固体参比电极), 用滤纸条吸干后, 转插入盛有预平衡液的烧杯内搅拌 3min; 吸干, 转插入盛有经预处理过的试样的烧杯内, 搅拌 3min 后读取电位, 记为 E_x ; 依次加 0.2000ml、0.4000 ml 加标用 LAS 标准溶液, 每次均搅拌 3min 后读取电位, 并分别记为 E_1 和 E_2 . 将电极稍加清洗后活化, 备用. 若不再测定, 则要彻底清洗后, 将 PVC-AD 电极从水中取出, 干放.

2 结果与讨论

2.1 计算公式

根据文献[2], 二次标准加入法的公式可表达为:

$$\frac{B'}{A} (1 + X)^{n+1} = 1 + (1 + m)X \quad (1)$$

式中,

$$Q = \frac{E_1 - E_2}{E_x - E_1} \quad (2)$$

$$A = \frac{V_x + V_s}{V_x + (1 + m)V_s} \quad (3)$$

$$B = \frac{V_x}{V_x + V_s} \quad (4)$$

$$X = \frac{c_s V_s}{c_x V_x} \quad (5)$$

本法中, $m = 2$, $V_x = 25.00$ ml, $V_s = 0.2000$ ml, 电极电位单位均为 mV.

用迭代运算法求出使式(1)成立的 X 值为 X_0 , 则可由式(5)求得 25ml 定容液中 AD 含量. 参照我国亚甲基蓝标准方法规定, 测定结果同样以 LAS 计(平均分子量为 344.4).

$$c_x = \frac{c_s V_s}{X_0 V_x} = \frac{c_s V_s}{25 \cdot X_0} \quad (6)$$

则原水样浓度 c_0 为:

$$c_0(\text{mg/L}) = c_x \cdot \frac{100}{V} \quad (7)$$

式中, V 为试样取样体积 (ml)

100 为定容后的体积 (ml)

为便于可编程程序的计算器运算, 本文将其变换成另一种形式. 设等号左边的 X 为计算值, 并表示为 X' , 设等号右边的 X 为设定值, X' 的计算公式为:

$$X' = 10^{(\lg[1+(1+m)X] \div (BQ+A)) \div (Q+1)} - 1 \quad (8)$$

X 的设定值可参见表 1, 由 Q 值内插法确定.

表 1 X 值选取参考表

$A = 0.9848$ $B = 0.9923$ $m = 2.000$

Q	X	Q	X	Q	X
0.40	12.2943	0.64	3.1719	0.83	1.6005
0.42	10.5308	0.65	3.0439	0.84	1.5517
0.44	9.1247	0.66	2.9230	0.85	1.5041
0.46	7.9801	0.67	2.8076	0.86	1.4596
0.48	7.0396	0.68	2.7015	0.87	1.4146
0.50	6.2532	0.69	2.6000	0.88	1.3735
0.51	5.9091	0.70	2.5010	0.89	1.3316
0.52	5.5908	0.71	2.4127	0.90	1.2921
0.53	5.3002	0.72	2.3251	0.91	1.2549
0.54	5.0310	0.73	2.2427	0.92	1.2180
0.55	4.7803	0.74	2.1641	0.93	1.1830
0.56	4.5461	0.75	2.0899	0.94	1.1498
0.57	4.3331	0.76	2.0174	0.95	1.1166
0.58	4.1321	0.77	1.9505	0.96	1.0843
0.59	3.9450	0.78	1.8856	0.97	1.0550
0.60	3.7699	0.79	1.8236	0.98	1.0251
0.61	3.6059	0.80	1.7649	0.99	0.9970
0.62	3.4519	0.81	1.7077	1.00	0.9695
0.63	3.3064	0.82	1.6510		

其运算方法为: 设 X 为 X_1 , 若求得 $X'_1 > X_1$; 另设 X_2 , 若求得 $X'_2 < X_2$, 则 X_0 必在 X_1 和 X_2 之间. 利用附表仅需 1—2 次设定, 就能满足 $\frac{(X'_n - X_n)}{X'_n} < 0.1\%$ 的要求. 满足上式的

X'_n 即可认为是 X_0 .

2.2 预处理条件选择

2.2.1 氧化剂次氯酸钠的浓度和用量

实验表明, 每 10ml 水样中, 次氯酸钠溶液 (10g/L) 的加入量应控制在 0.04ml 左右. 过

量加入(如加入 0.08 ml) 会使电极性能变坏。

2.2.2 氧化分解温度

按文献[1]推荐,以加热至冒气(约 70℃)为最佳。

2.2.3 过量次氯酸钠的去除

本文采用亚硝酸钠除去过量的次氯酸钠,并参照文献[3],过量的亚硝酸钠用氨基磺酸铵除去。对亚硝酸钠、氨基磺酸铵的用量、干扰情况及反应条件进行了试验。

(1) 亚硝酸钠和氨基磺酸铵的用量 按次氯酸钠加入量,根据反应计算并考虑余量,采用 100ml 定容液中加 25g/L 亚硝酸钠 0.16ml, 12g/L 氨基磺酸铵 1ml。

(2) 亚硝酸钠和氨基磺酸铵的干扰 用混合溶液法^[4]测定了 PVC-AD 电极对此两种物质的选择系数 K_{LAS}^{pot} 。两种物质均配成 $1.01 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 。结果见图 1 和图 2。用作图法求得的 $K_{LAS, NH_4SO NH}^{pot} = 1.1 \times 10^{-4}$, $K_{LAS, NO_2}^{pot} =$

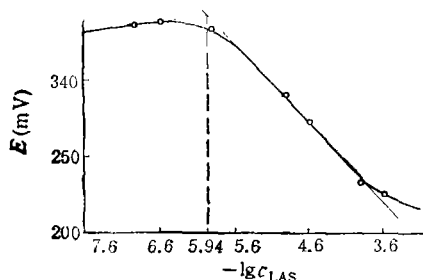


图 1 氨基磺酸铵干扰曲线

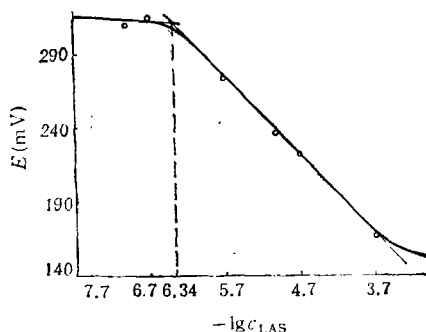


图 2 亚硝酸根的干扰曲线

4.6×10^{-5} 。

按文献[5],由 K_{LAS}^{pot} 测定下限 (0.6 mg/L) 及亚硝酸钠和氨基磺酸铵加入量求得的干扰分别为 +1.5% 和 -6.6%。若考虑反应耗量,则前者的干扰可忽略不计,后者约为 -3%。事实上,其干扰也可忽略,原因是在二次标准加入法中,电极对其响应将同时存在于 ΔE_1 和 ΔE_2 。

(3) 反应条件的确定 取蒸馏水作水样。经次氯酸钠氧化分解后,对亚硝酸钠和氨基磺酸铵反应的条件进行了试验。反应是否终止以反应生成的气体不再逸出为标志。

实验表明,最适的反应条件是 $\text{pH} = 2$ 、 $t = 35^\circ\text{C}$ 、容量瓶内震荡 10min。

2.3 预平衡液的采用

为了使电极浸入试样后 3min 内电位达稳定值,采用了预平衡。预平衡液组成的选择见

表 2 预平衡液的选择

序号	预平衡液*	被 测 液	E_x 的稳定性
1	纯缓冲液	0.5mg/L LAS 标样	平衡时间**3—7(min)
2	含 0.037mg/L LAS	同上	同上
3	含 0.4mg/L LAS	同上	第 3 分钟时,变化为 0.3—0.5 mV/min
		含 LAS 0.6—1.2mg/L (以定容计),染料含量为 LAS 25 倍的模拟样	第 3 分钟时,变化小于 0.2mV/min
		含 LAS 0.6mg/L (以定容计)的印染废水	第 2.5 至 3 分钟,半分钟内变化为 1.2—1.4mV/min
4	含 75% (V/V) 被测样	含 LAS 0.6—1.4mg/L (以定容计)的印染废水	第 3 分钟时,变化小于 0.2mV/min

* 均用总离子强度调节缓冲液 II 配制

** 以电位变化 $< 0.2 \text{mV/min}$ 为准

表 3 印染废水模拟样的测定上、下限*

样品中 LAS 含量 (mg/L)	测得平均含量 (mg/L)	测定次数	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
0.3901	0.4596	5	4.8	+17.8
0.6113	0.5919	6	6.3	-3.2
0.8152	0.8470	5	8.3	+3.9
1.223	1.183	6	4.8	-3.3
1.423	1.278	6	4.5	-10.4
1.630	1.418	3	10.7	-13.0

* $c_s = 203.8 \text{ mg/L}$, $V_s = 0.2006$, $m = 2.000$

表 4 单个实验室测定的精密度

样品	实验室	测得的 LAS 平均含量 (mg/L)		测定 次数	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		原试样中	定容液中			
I#	1—5#	0.7540—0.7985	0.6032—0.6388	6	3.4×10^{-2} — 4.8×10^{-2}	4.3—6.3
II#	1—5#	5.924—7.477	1.195—1.495	6	9.3×10^{-2} — 4.4×10^{-1}	1.3—6.9

表 5 单个实验室测定的加标回收率*

样品	实 验 室		1#	2#	3#	4#	5#
I	加标后水 样中测得 的量 (mg)	加标量 0	0.03135	0.03194	0.03064	0.03016	0.03170
		加标量 0.04003	0.06119— 0.08048	0.06335— 0.07718	0.06637— 0.07512	0.06604— 0.07399	0.07121— 0.07713
	加标回收率(%)		74.5—122.7	78.5—113.0	89.3—111.1	89.6—109.5	98.7—113.5
	平均加标回收率(%)		104.1	99.1	99.0	100.6	104.4
II	加标后水 样中测得 的量 (mg)	加标量 0	0.05924	0.06930	0.06413	0.06981	0.07477
		加标量 0.7006	0.1195— 0.1402 ($n=5$)	0.1398—0.1596 ($n=5$)	—	—	—
		加标量 0.6005	—	—	0.1159—0.1282	0.1316—0.1423	0.1262—0.1473
	加标回收率(%)		86.0—115.6	100.6—128.9	86.2—106.7	102.9—120.7	85.7—120.7
	平均加标回收率(%)		100.5	119.3	96.0	115.6	103.4

* 测定次数 n 不注明者均为 6 次。

表 6 室内精密度和准确度

样品	测得的 LAS 总均 值 (mg/L)	重复性相对标准偏差 (%)	再现性相对标准偏差 (%)	平均加标回收率(%)	实验室 个数
I#	0.7790	5.0	5.2	101.4	5
II#	6.745	4.5	9.7	107.0	5

表 2. 由表 2 可知,含 75% (V/V) 被测样的缓冲液 II 作预平衡液为最佳.

2.4 方法的测定上、下限、精密度和准确度

2.4.1 测定上、下限的确定

配制了染料与 LAS 含量之比为 2.5:1 的模拟样,用所选的条件进行了实验. 结果见表 3.

由表 3 可知,误差的符号由“+”到“-”,与电极的响应曲线上下弯曲相吻合. 含量低于 0.5 mg/L 时,正误差达 17.8%,含量高于 1.2 mg/L,负误差增大,故方法的测定上、下限分别定在 1.2 mg/L 和 0.6 mg/L. 上述含量均以 100 ml 定容后计. 调整取样量,本法可测定的水样最低浓度为 0.75 mg/L,最高为 6 mg/L.

2.4.2 测定废水样的精密度和准确度

废水样为北京印染厂废水,含量分别为接

近方法测定的上、下限. 5 个实验室协作试验中单个实验室测定的精密度和加标回收率见表 4 和表 5. 协作试验总的结果见表 6.

由表 4—6 可知,二次标准加入法不仅操作简单,计算方法也很易掌握. 虽精密度、准确度和分析时间等参数稍差,但就目前而言,它是测定低含量印染废水中 LAS 含量较好的方法.

参 考 文 献

- 1 何亚明等. 中国环境监测. 1989,5(1): 25
- 2 颜家发. 化学传感器. 1987,7(1): 71
- 3 国家环境保护局《空气和废气监测分析方法》编写组. 空气和废气监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 94
- 4 谢声洛. 离子选择电极分析技术. 北京: 化学工业出版社, 1985: 91
- 5 戴树桂主编. 仪器分析. 北京: 高等教育出版社, 1984: 128

• 环境信息 •

利用电化学-酶技术脱除地下水中的硝酸盐

最近,德国 Mobitec 公司与美国密切根工业大学联合开发了一项利用电化学-酶技术净化被硝酸盐肥料污染的地下水的新工艺.

该技术,使地下水通过一个含有三种类型酶的电解池,三种酶一起固定在高聚物基体上. 第一种酶是一种从玉米中得到的硝酸盐还原酶,它可以将硝酸盐还原成亚硝酸盐. 第二种酶是从 *Rhodo-Pseudomonas* 菌得到的,可将亚硝酸盐转化成二氧化氮. 第三种酶也是从 *Rhodopseudomonas* 菌得到,它可以将 NO 转化成惰性的氮. 在这种氧化还原过程中,酶是

通过一种辅助加入剂——某种可以将电极上的电子转移给酶的电导染料而发生作用的.

Mobitec 公司正在建造一个处理量为 5 L/min 的反应器,它可以使硝酸盐含量从 50 mg/L 降至零. 这项工艺也适用于净化硝酸盐含量很高的工业废水. 另外,如使用适当的酶或辅助加入剂,则还可用来处理含如农药这一类污染物的污水.

晨雁摘译自 *Chemical Engineering*, 1992, 99(3): 21

美建立 SO₂ 排放权交易市场

芝加哥 9 月 25 日消息,美国环境保护局指定芝加哥商品交易所为 SO₂ 排放权的现货拍卖市场,预定于明年 3 月实施. 芝加哥商品交易所所长夸耀它是世界上第一个环境交易所,该所除接受现货的拍卖和买卖外,还计划上市期货和优先权的交易.

SO₂ 排放权制度,起因于酸雨,作为控制 SO₂ 排放措施的一环,由美国环境保护局以发放证书的形式,发给作为主要排放源的火力发电厂每吨 1 个排放权,

超过预定排放量,就必须购买新的排放权. 如果发电厂安装了脱硫设施,SO₂ 排放低于规定量,就可以卖掉排放权而获得好处.

芝加哥商品交易所负责拍卖美国环境保护局直接出售部分以外的排放权,并具有现货流通市场的功能,除发电厂外,一般投资者也可参加交易.

曹信孚译自日每日新闻 1992 年 9 月 27 日

were identical to those for the 24 h observation. High concentrations of the chemicals caused deformation, shrinkage, abnormal movement and even death of the cell. The results of individual counting method was tantamount to these of transmissivity method for judging toxicity of mercury ion and cypermethrin.

Key words: *tetrahymena pyriformis*, mercury ion, cypermethrin, toxicity.

Development of Devices for Collecting Samples near the Lacustrine Sediments-Water Body Boundary. Yuan Ziqiang et al. (State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002): *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(1), 1993, pp. 70—73

In order to investigate the lacustrine environment, and treat the environmental problem, it is necessary to get undisturbed samples. A whole set of devices for collecting undisturbed samples near the sediments-water interface was developed. This includes a sediment sampler, a sedimentary pore water sampler, and a electro-osmotic guillotine system for core-cutting, and so on. These devices can be used for sampling in lakes as deep as 75 meters, collecting columns of sediment sample of 30—90cm high, and columns of upling water of 10—30 cm high. The minimum separation thickness of the sediment sample is 0.1 cm. The set of the devices is rather light, easily disassembled, convenient to transport, and easy to operate.

Key words: lacustrine environment, sampling, sampler.

Determination of Anion-Surfactants in Dying Wastewater with Doubled Standard Addition Method. He Yamin et al. (Beijing Institute of Light Industry, Beijing 100037): *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(1), 1993, pp. 74—78

A pretreatment process with sodium hypochlorite-sodium nitrite-ammonium amino sulfonate was adopted to eliminate the interference from dye in the measurement of anion-surfactants in dye-containing wastewater. Doubled standard addition method and sample repeated operation were used

to determine anion-surfactant content in the examined solution. The upper and lower limit of the determination is 6.0 mg/L and 0.75 mg/L, respectively. Through a collaborative test and verification among fire laboratories on an actual dying wastewater containing LAS of 0.78 mg/L and 6.7 mg/L, it was determined that the repeatability standard deviation was 5.0 and 4.5 percent, and the reproducibility standard deviation was 5.2 and 9.7 percent, respectively.

Key words: anion-surfactant, dying wastewater, doubled standard addition method.

Removal of Interfering Elements in Neutron Activation Analysis of Environmental Samples. Wang Jingshu (Chinese Academy for Radiation Protection, Taiyuan 030006): *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(1), 1993, pp. 79—81

Gamma-ray measurement is usually interfered during the analysis of environmental samples with neutron activation analysis (NAA) method. The interfering elements could be removed through a Co-precipitation process which took place addition of Cu carrier, radioactive tracers and CH_3CSNH_2 to the decomposed pine leaves. The removal rates (R), which were tested by radiotracer technique, are affected by pH values. Recoveries of Ag, Cd and Cu increase when pH value rises and on the contrary, recovery of Sb decrease. However, recovery of Hg is not the function of pH values.

Key words: neutron activation analysis, interference, Co-precipitation, determination of Ag, Cd, Cu, Sb, Hg.

Determination of Arsenic, Antimony, Bismuth and Mercury in the Environmental Water with Hydride Generation ICP-AES. Jia Li (Water environment Monitoring Centre of Huaihe-River): *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(1), 1993, pp. 82—86

A method of potassium borohydride reduction combined with ICP-AES was tested and used for the detection of arsenic, antimony, bismuth and mercury in the environmental water. The detection limit are 0.01 mg/ml for As, Sb, Bi and 0.001mg/ml for Hg respectively. The method proved to be simple and rapid.