

气相分子吸收光谱法测定废水中硫化物

吴解明, 潘飞飞

(上海市宝山区环境监测站, 上海 200940)

摘 要: 应用分子吸收光谱法对不同行业废水中的硫化物进行了测定。当水样不含干扰物质时可直接测定, 否则需经沉淀、过滤、洗涤前处理。进行了与碘量法和吹气-对氨基二甲基苯胺光度法的对比试验, 所测结果较为一致。分子吸收光谱法的线性范围为 0.1 mg/L~4.0 mg/L。取 5 mL 样品直接测定, 检测限为 0.05 mg/L; 取 50 mL 样品经沉淀等前处理后, 检测限为 0.005 mg/L。测定速度快, 直接测定最多 2 min 即可测一个样品; 经前处理, 测定一个样品约需 20 min。

关键词: 硫化物; 气相分子; 光谱法; 工业废水

中图分类号: O 657.31 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2000)02-0029-03

Determination of Sulfate in Waste Water by Absorption Spectrum of Gaseous Molecules

WU Jie-ming, PAN Fei-fei

(Shanghai Baoshan Borough Environmental Monitoring Station, Shanghai 200940, China)

Abstract: Sulfate from different waste waters was determined by absorption spectrum of gaseous molecules. It can be detected directly without interference, otherwise pretreatment was needed such as deposition, filtration and washing. Comparison showed the results were the same between Iodine method and p-aminodimethylaniline spectrophotometric method. The linear range was 0.1 mg/L~4 mg/L. Detection limits were 0.05 mg/L for 5 mL sample and 0.005 mg/L for 50 mL sample and treatment such as deposition. The method is fast and direct. The detection took 2 minutes excluding sample treatment and 20 minutes including treatment.

Key words: Sulfate; Gaseous molecules; Spectrum; Industrial waste water

由臧平安提出的气相分子吸收光谱法测定废水中的硫化物具有快速、方便、准确等特点, 值得加以推广。

1 原理

水样中的硫化物经 $ZnCO_3$ 絮凝沉淀后, 用复合纤维素酯滤膜过滤, 洗涤除去大部分干扰成分, 再将滤膜连同沉淀物放于反应瓶中, 加入 $\varphi(H_3PO_4) = 10\%$ 磷酸溶解沉淀, 使硫化物定量地分解成 H_2S 气体, 以空气为载气, 将 H_2S 载入原子吸收分光光度计, 测定该气体对来自锌空心阴极灯的 202.6 nm 或 213.9 nm 波长所产生的吸光值, 以校准曲线法计算硫化物的含量。

2 干扰及消除

在 H_3PO_4 介质中, NO_2^- 、 SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 及 I^- 的分解产物和某些挥发性有机物对紫外光有吸收而

产生正干扰, CNS^- 产生负干扰。当样品中 S^{2-} 浓度 0.2 mg/L 时, 含有: NO_2^- 400 mg/L, SO_3^{2-} 700 mg/L, $S_2O_3^{2-}$ 900 mg/L 及 I^- 和 CNS^- 各 700 mg/L, 不干扰测定; 当 NO_2^- 与 SO_3^{2-} 不同时存在, 其他离子分别与 NO_2^- 或 SO_3^{2-} 共存时也不干扰测定, 挥发性有机物经过多次洗涤即可消除干扰。

3 方法适用范围

用 3200 原子吸收分光光度计, 直接吹气法取样 5.0 mL, 检测限为 0.05 mg/L, 线性范围 0.1 mg/L~4.0 mg/L。如样品经沉淀、过滤、洗涤、再吹气测定, 由于取样量为 50 mL, 则检测限为 0.005 mg/L, 也就是说, 反应瓶中 S^{2-} 含量为 0.25 μg , 峰长度为 1 mm, 仪器数字显示吸光值是 0.001。

收稿日期: 1999-09-27; 修订日期: 1999-11-22

作者简介: 吴解明(1945-), 男, 上海市人, 工程师, 学士。

4 主要仪器和试剂

原子吸收分光光度计; 锌空心阴极灯; 气相分子吸收装置(图1); 聚碳酸酯减压过滤器, $\Phi 35$ mm; 混合纤维素酯滤膜, $\Phi 35$ mm, 孔径 $3 \mu\text{m}$ 。除氧去离子水; 碱性去离子水: 除氧水调至 $\text{pH} = 10 \sim 12$, 临用时现制; $\text{Zn}(\text{Ac})_2 + \text{NaAc}$ 固定液: $5 \text{ g Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $1.25 \text{ g NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 水中; $\text{Zn}(\text{Ac})_2 + \text{NaAc}$ 洗液: 含 $10 \text{ g/L Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $3 \text{ g/L NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液, 置塑料容器中密封保存; ZnCO_3 沉淀剂: $30 \text{ g/L Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $15 \text{ g/L Na}_2\text{CO}_3$ 溶液, 临用时等体积混匀; Na_2S 标准溶液: 准确吸取一定量已标定的 Na_2S 标准贮备液, 滴加到含有 $0.5 \text{ mL Zn}(\text{Ac})_2 + \text{NaAc}$ 固定液和 80 mL 碱性除氧去离子水的棕色容量瓶中, 加水至标线, 充分摇匀, 使其成为含 S^{2-} 浓度为 5.0 mg/L 的 ZnS 均匀混悬液, 保存于暗处。

5 工作条件

Zn 灯电流 10 mA , 波长 202.6 nm 或 213.9 nm , 狭缝 5 档 2.4 nm , 阻尼 2 档, 记录仪 1 档。

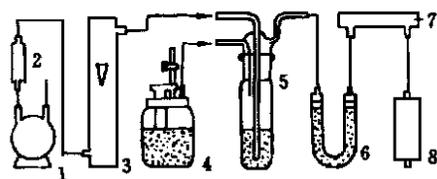
6 步骤

6.1 气相分子吸收装置

气相分子吸收管为石英窗的玻璃管, 进、出气口用聚乙烯塑料管(直径 7 mm , 内径 5 mm) 连结。吸光管用不锈钢夹固定在光路中央, 装在原子吸收光度计测量系统中。干燥管内装固体粒状 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, 净化管及收集器中放入适量 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 棉花, 定量加液器内盛适量 $\varphi(\text{H}_3\text{PO}_4) = 10\%$ 磷酸, 然后将各部分用聚乙烯软管连接好, 如图 1 所示。

6.2 样品测定

按照工作条件, 设定调节好仪器参数, 待仪器



1 空气泵 2 净化管 3 流量计 4 定量加液器
5 反应瓶 6 干燥器 7 吸光管 8 收集器

图 1 气相分子吸收装置

稳定后即可进行测定。

充分摇匀水样(经现场固定), 立即吸取 8.0 mL 于 50 mL 烧杯中, 加入沉淀剂 2.0 mL , 搅匀, 全部转移至过滤器中, 用抽滤瓶进行抽滤。用 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 + \text{NaAc}$ 洗液洗涤沉淀 $3 \sim 4$ 次, 取下滤膜, 对折(沉淀折叠在滤膜里面), 放入反应瓶底部, 并使滤膜展开紧贴瓶壁, 滴入浓 H_2O_2 两滴, 盖好反应瓶, 从定量加液器中加入 $\varphi(\text{H}_3\text{PO}_4) = 10\%$ 磷酸 10 mL , 水平旋摇反应瓶 1 min , 开启记录仪走纸 $15 \text{ s} \sim 20 \text{ s}$, 启动空气泵, 以 0.8 L/min 流量通入空气, 测定吸光值。同时作空白试验。

6.3 校准曲线绘制

取一系列 Na_2S 标准溶液于反应瓶中, 加水至 5 mL , 加浓 H_2O_2 两滴及 $\varphi(\text{H}_3\text{PO}_4) = 10\%$ 磷酸 5 mL , 按样品步骤测定吸光值, 以硫化物量(μg)与吸光值(峰高 mm) 绘制关系曲线。

7 计算

$$\text{硫化物}(\text{S}^{2-} \text{ mg/L}) = m/v$$

式中: m ——从校准曲线上查得样品 S^{2-} 量, μg ;

v ——取样体积, mL 。

8 结果与讨论

样品进行沉淀过滤洗涤是为了排除挥发性有机物干扰, 如不存在干扰物质, 可直接取现场固定样品 5.0 mL , 进行测定(总体积 10.1 mL)。

对辽宁省环境监测中心配制的 S^{2-} 标准物质样(72.3 mg/L , 不确定度 2.3%) 用碱性无氧水稀释 10 倍, 共作 4 次测定, 分别为 7.29 、 7.29 、 7.10 、 7.22 , 均在范围之内。

废水中硫化物大于 1 mg/L , 用该方法与碘量法^[1]进行了对比测定。取某化工公司电石渣废水, 因其没有干扰物质, 直接吹气测定。某涂料公司废水样品有干扰, 经沉淀过滤等前处理后, 吹气测定, 结果见表 1。

表 1 两种方法对比测定($\text{S}^{2-} > 1 \text{ mg/L}$) mg/L

	本方法	碘量法
17 [#] 电石渣废水	1.4	1.4
18 [#] 电石渣废水	1.6	1.5
19 [#] 电石渣废水	1.6	1.6
20 [#] 电石渣废水	1.4	1.3
357 [#] 涂料废水	3.6	3.8

废水中硫化物小于 1 mg/L, 用该方法(经沉淀过滤洗涤前处理)与吹气(N_2 99.99%) - 对氨基二甲基苯胺光度法^[1](先经三颈烧瓶用高纯氮吹气予处理)进行了对比试验, 结果见表 2。

表 2 两种方法对比试验($S^{2-} < 1$ mg/L) mg/L

样品编号	本方法	对氨基二甲基苯胺法
12 [#] 煤气厂废水	0.3	0.28
13 [#] 煤气厂废水	0.4	0.33

由表 1、表 2 表明, 该方法与经典方法同时测定同一工业废水所得结果均较一致。

该方法测定硫化物, 如没有干扰, 速度相当快, 1 min~ 2 min 就可测一个样品; 若有干扰物质, 必须先经沉淀、过滤、洗涤前处理。在前处理中不使样品中 S^{2-} 损失是关键。用水流减压抽滤沉淀, 速

度慢, 一次需 15 min~ 20 min; 用真空泵抽滤, 速度快, 但操作稍有不慎就有损失, 可采用连接 Y 形管来调节压力, 使负压降低, 以避免过快的抽滤速度。

9 注意事项

气路系统应保持清洁, 有些水样经吹气后, 容易产生气泡, 从反应瓶进入聚乙烯塑料管, 甚至进入干燥管, 这时要更换聚乙烯管。吸光管过一段时间也要用重铬酸钾洗液浸泡过夜, 以清洗掉吸附在管壁上的有机物。

[参考文献]

- [1] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第 3 版, 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 327 - 332.

本栏目责任编辑 李延嗣

(上接第 21 页)

的评价, 并可对城市环境演变的趋势进行分析, 建立预测模型, 发现城市环境的主导因素, 为城市环境治理提供技术支持。

2.6 在环境规划、预测与决策支持方面的应用

环境规划是环境管理的重要手段, 其实现有赖于根据环境现状对环境发展的趋势进行预测, 以提供规划的决策支持。以遥感信息为主要数据源获取的不同时期的环境信息在输入 GIS 数据库后, 可利用 GIS 对环境的动态演变进行分析研究, 并和相应的专业模型结合, 对环境的演变进行预测。按照城市可持续发展的要求, 根据城市环境污染的现状及其分析, 可提出不同的环境规划方案, 然后利用 GIS 对相应的方案进行模拟、比较, 从而提供决策支持, 实现科学合理的环境规划, 促进城市生产与生活在系统的合理布局, 实施环境管理与治理相结合, 促进区域环境质量的改善。

除以上应用外, 系统还可在城市沉陷监测、生态破坏、噪声污染及治理等方面进行监测与管理。另外, 通过与专业模型的集成, 可以拓宽系统的功能, 在城市环境监测与管理方面发挥更大的作用。

3 结论

目前国际上对环境的保护与治理, 已从传统的末端(End of pipe)治理转向对污染和破坏的预防, 强调节约资源、节约能源、清洁生产、保护环境。我国在污染治理方面已开始由点源治理为主转向以改善环境质量为目标的区域综合治理, 将表面治理转向治本。治理和保护环境, 是实施可持续发展战略的重要内容。在监测技术上, 将传统手段与现代信息技术相结合, 综合应用 RS、GPS 和 GIS 及由此形成的 Geomatics(译作地球空间信息学)技术等高新技术, 已被实践证明在城市环境监测和城市环境管理中有着较好的应用。建立城市环境监测与管理系统是应用“3S”技术作为城市环境保护与管理的技术支持的重要方面, 具有重要的实际意义和广泛的应用领域。“3S”技术用于城市环境监测和管理, 优越性明显, 意义重大, 今后应进一步加强这方面的工作, 按照可持续发展战略的要求, 加大研究的力度和深度, 使得基于“3S”技术的城市环境监测与管理系统在城市环境治理与管理以至区域可持续发展方面发挥更加重要的作用。

本栏目责任编辑 董思文

本刊已加入《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊

欢迎网上查阅