

淀粉-碘化镉法测定水中聚丙烯酰胺含量探讨

王文东¹, 张小妮¹, 杨 钊¹, 王晓昌¹, 丁真真², 李 荧^{3,4}

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西西安 710055; 2. 西安市环境保护科学研究院, 陕西西安 710002; 3. 浙江清华长三角研究院生态环境研究所, 浙江嘉兴 314006; 4. 浙江双益环保科技发展有限公司, 浙江嘉兴 314006)

摘 要 现有的淀粉-碘化镉法是针对石油类、表面活性剂和无机盐含量较高的采油废水建立的。该文依据天然水的水质特点对淀粉-碘化镉法的测定范围、药剂存放条件及显色时间等因素进行了优化。结果表明, 该法的检出限为 0.14 mg/L, 线性范围为 0.2~40 mg/L, 精确度和灵敏度均满足定量要求。对活性污泥流化床混凝出水, 由于产生酰胺基代谢产物, 测定精度较差。

关键词 聚丙烯酰胺 淀粉-碘化镉 混凝 检出限 灵敏度

中图分类号: X502 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2010)05-0033-04

Determination of Polyacrylamide Applied with Starch-Cadmium Iodide Method for Low Oil Pollnted water

Wang Wendong¹, Zhang Xiaoni¹, Yang Zhao¹, Wang Xiaochang¹, Ding Zhenzhen², Li Ying^{3,4}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Xi'an Research Academy of Environmental Sciences, Xi'an 710002, China;

3. Institute of Ecology and Environment, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing 314006, China;

4. Zhejiang Shuangyi Environmental Technology Development Co. Ltd., Jiaxing 314006, China)

Abstract Existing starch-cadmium iodide method was established for polyacrylamide determination in oilfield wastewater with high contents of oil, surfactant and inorganic salt. Basing on the water quality of natural water, the determination range, reagent storage condition and color time of starch-cadmium iodide method were optimized. Results show that the detection limit of the revised method is 0.14 mg/L, linear range is 0.2~40 mg/L, and the accuracy and sensitivity are both high. Since the production of amide in activated sludge fluidized bed operation, the method shows less precision to its coagulation effluent water.

Key words polyacrylamide(PAM) starch-cadmium iodide coagulation detection limit sensitivity

聚丙烯酰胺(PAM)广泛应用于石油、造纸和水处理等行业^[1-3]。PAM 及其分解的单体, 若不能有效地被去除, 将对附近水体造成严重污染。PAM 的检测主要采用淀粉-碘化镉法、比浊法及紫外分光光度法^[4-6]。其中, 淀粉-碘化镉法使用最为广泛, 但主要用于采油废水中 PAM 含量的测定。本研究从样品的存放时间和存放条件出发, 对淀粉-碘化镉法的测定条件进行优化, 并采用自配水和 PAM 混凝出水对方法的准确性进行了评价。

[收稿日期] 2010-03-30

[基金项目] 本研究受国家自然科学基金项目(50838005)、陕西省教育厅重点实验室建设项目(09JS029)、浙江省重大科技成果转化项目(2006C16046)、浙江省省长基金项目(2007C18002)。

[作者简介] 王文东(1980-) 男, 讲师, 主要研究方向为水和废水处理与回用理论与技术。E-mail: wwd@xauat.edu.cn。

1 试验部分

1.1 试验仪器与试剂

试验用 PAM 购自上海恒力水处理材料有限公司, 采用去离子水配制成 500 mg/L 储备液, 使用前根据需要稀释。

甲酸钠: 分析纯。

醋酸钠-醋酸缓冲液: 向 0.125 mol/L 的醋酸溶液中加入 10.25 g 无水醋酸钠, 采用冰醋酸(分析纯)将溶液 pH 调节至 5.0, 并定容至 1.0 L。

饱和溴水: 在通风橱中将 50 g 市售液溴注于 1.0 L 水中, 剧烈振荡。每次摇动之后, 微开瓶塞, 使积聚的溴蒸气放出, 贮存瓶底要有过量的溴。

淀粉-碘化镉溶液: 准确称取 11 g 碘化镉溶于 400 mL 去离子水中, 加热煮 10 min。冷却后稀释至 800 mL, 再加入 215 g 可溶性淀粉, 溶解后用滤纸过

滤, 取流出液并定容至 1.0 L。

试验过程中采用的主要仪器有: 紫外-可见分光光度计(UV-1650PC, 日本岛津); pH 计(ORION-826, 美国热电公司)。

1.2 测定原理

PAM 与溴水反应生成溴代酰胺, 过量的溴采用甲酸钠除去, 溴代酰胺在酸性条件下($\text{pH}=5.0$)与淀粉-碘化镉反应生成蓝色三碘-淀粉络合物, 在 580 nm 处测其吸光度。在一定的浓度范围内吸光度与 PAM 质量浓度间存在线性关系。

1.3 试验方法

1.3.1 标准曲线的绘制

移取一定体积的 500 mg/L PAM 标准溶液于 50 mL 比色管, 加入 5 mL 缓冲溶液和 20 mL 蒸馏水, 摇匀后加入 2 mL 饱和溴水, 摇匀。10 min 后向比色管中加入 5 mL 甲酸钠溶液(1%), 摇匀、静置 5 min。在 $\text{pH}=5.0$ 条件下加入 5 mL 淀粉-碘化镉溶液, 并定容至刻线。显色 10 min 后在 580 nm 处测定其吸光度, 绘制标准曲线。

1.3.2 水解度对吸光度的影响

PAM 储备液存放时间和存放条件都会对标线的吸光度存在一定的影响, 试验过程中分别考察了储备液存放 0 d、1 d、2 d、4 d 和 7 d 时吸光度的变化情况, 以及 PAM 储备液在见光保存和避光保存条件下对标准曲线的影响。

2 试验结果和讨论

2.1 PAM 存放条件对吸光度的影响

采用淀粉-碘化镉分光光度法测定溶液中的 PAM 含量是通过酰胺基间接进行的。由于水解过程中部分 PAM 将转变为聚丙烯酸钠, 导致溶液中的酰胺基含量降低, 影响测定结果的准确性。为了确定水解作用对该法的影响程度, 考察了吸光度随 PAM 储备液存放时间的变化情况。在自然光照射下, 随着存放时间的增加 PAM 的吸光度均呈下降趋势, 见图 1a。当 PAM 浓度为 2 mg/L 时, 存放 1 d 后吸光度由初始时刻的 0.170 降为 0.050; 10 d 后降为 0.015, 下降率超过了 90%。表明在自然光照条件下, 存放时间对 PAM 含量的测定有着显著影响, 试验中 PAM 使用液均需在使用时新制。

为了降低水解速率, 进一步考察避光条件下 PAM 溶液吸光度的变化情况, 见图 1b。结果表明, 避光条件下溶液吸光度随存放时间的变化明显减弱, 3 d 内各浓度条件下吸光度的下降量均不超过初始值

的 5%。因此, 分析时 PAM 储备液可在避光条件下短期存放, 若存放时间超过 3 d 则需重新配置。采用该法做标准曲线时, 也需考虑 PAM 水解作用对吸光度的影响。此外, 对于未知浓度的样品, 随着存放时间的增加, PAM 溶液的吸光度在水解作用下将不断降低。因此, 采用该法的测定值为当前时刻水样中 PAM 的浓度, 无法表征其在初始条件下的含量。

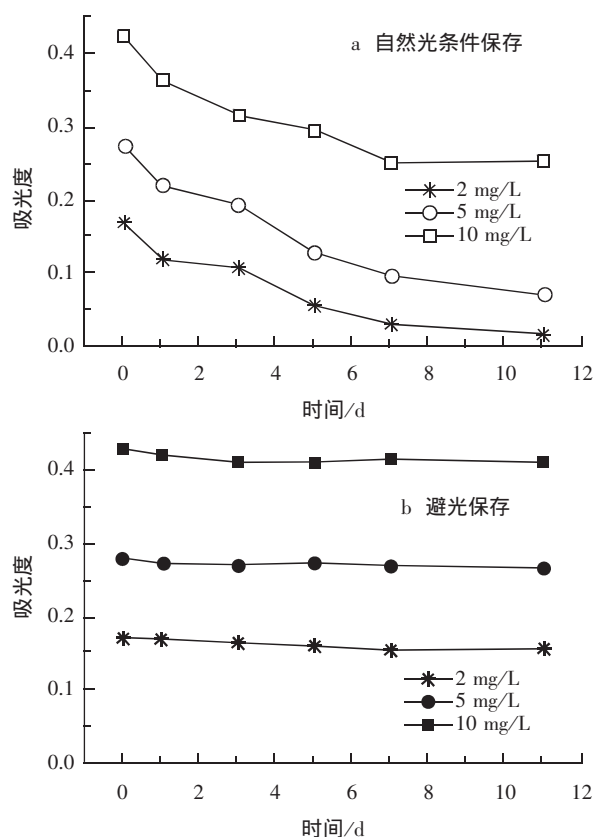


图 1 存放条件对吸光度的影响

Fig.1 Effects of storage time on absorbance

2.2 显色时间对吸光度的影响

显色时间是影响 PAM 浓度测定的重要因素。当溶液 pH 为 5.0, 且其它操作条件不变时, 加入淀粉-碘化镉后不同反应时间内吸光度的变化如图 2 所示。加入淀粉-碘化镉溶液 10~30 min 吸光度基本不变。表明此时间段内体系稳定, 反应时间的变化对吸光度的影响小, 确定加入淀粉-碘化镉后的反应时间为 10 min。

2.3 标准曲线的绘制和评价

图 3 为不同 PAM 浓度下仪器的响应曲线。当 $\text{PAM} < 0.1 \text{ mg/L}$ 时, 溶液的吸光度稳定在 0.019 左右; 当 $\text{PAM} > 0.1 \text{ mg/L}$ 时, 吸光度随 PAM 质量浓度的增加呈上升趋势, 且当 PAM 在 0.2~40 mg/L 之间时, 二者呈线性关系; 而当 $\text{PAM} > 40 \text{ mg/L}$ 时, 吸光

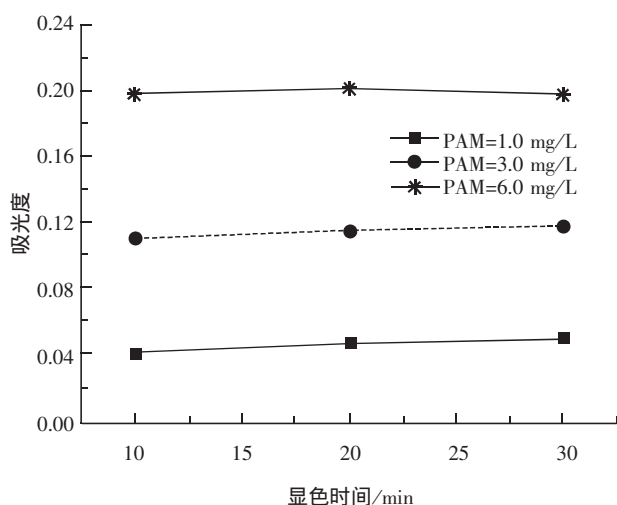


图2 显色时间对吸光度的影响
Fig.2 Effects of color time on absorbance

度的增量开始逐渐减弱。对 0.2~40 mg/L 之间的数据点进行线性拟合可知,此范围内的质量浓度和吸光度间具有较高的相关性。拟合曲线的斜率反映了仪器的灵敏度:

$$S = \Delta \text{吸光度} / \Delta \text{浓度} = 0.021;$$

依据全程序空白值的测试结果估算方法的检出限:

$$DL = 3S_b / S = 0.003 / 0.021 = 0.14 \text{ mg/L};$$

式中 S_b 为空白多次测定的标准偏差 S 为方法的灵敏度。

当 PAM 含量超过 40 mg/L 时,反应过程中产生的蓝色三碘淀粉络合物将出现聚集凝聚现象,使溶液的吸光度低于理论值。图 4 为控制 PAM 浓度在线性范围内的标准曲线,相关参数如表 1 所示。

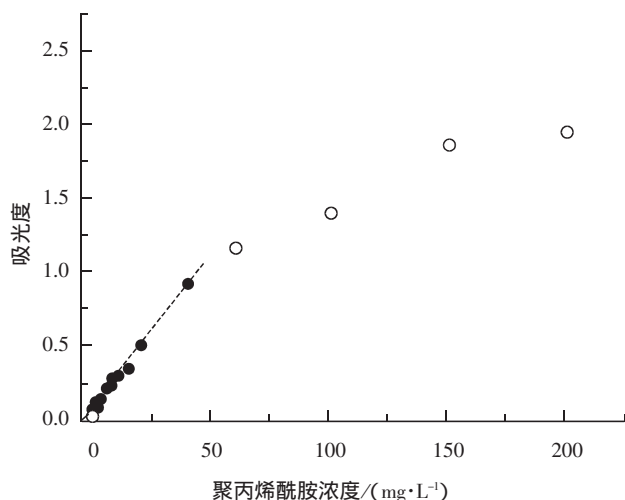


图3 不同 PAM 浓度下仪器的响应情况
Fig.3 Instrument response at Different PAM concentrations

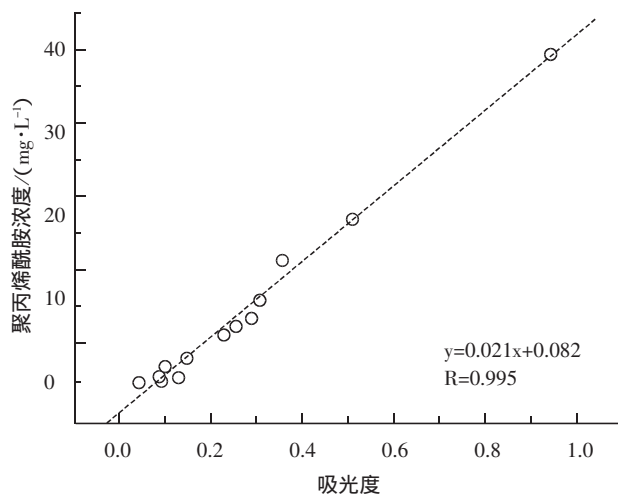


图4 淀粉-碘化镉法标准曲线
Fig.4 Standard curve of Starch-cadmium iodide method

表 1 测定参数
Tab.1 Experimental parameters

缓冲液 pH	检测波长 /nm	线性范围 /(mg·L ⁻¹)	回归 方程	相关 系数	检测限 /(mg·L ⁻¹)
5.0	580	0.2~40.0	$y = 32.79x - 1.31$	0.995	0.14

将优化后的淀粉-碘化镉法应用于低含油水样(模拟配水和活性污泥流化床混凝出水)中 PAM 的检测。如表 2 所示,各水样的加标回收率均在 95%~110%之间,表明采用淀粉-碘化镉分光光度法可有效地进行混凝和助凝出水中的 PAM 含量测定。然而,该法对活性污泥流化床混凝出水中 PAM 含量的测定精度相对较差,这可能与生活污水成分复杂、干扰因素较多有关。值得注意的是,该法是通过酰胺基来间接表征溶液中 PAM 的含量,而某些微生物在生命活动中可能产生一些具有酰胺基的代谢产物,影响 PAM 浓度的测定。因此,采用该法分析污水样品中的 PAM 含量时需考虑微生物代谢的影响。

表 2 加标回收率试验
Tab.2 Recovery test

水样	加标前浓度 /(mg·L ⁻¹)	加标量 /(mg·L ⁻¹)	加标后浓度 /(mg·L ⁻¹)	回收率 /%
配水 1	3.28	1.0	4.26	98
配水 2	4.43	1.0	5.48	105
配水 3	6.13	1.0	7.08	95
PAM 混凝出水	0.16	0.5	0.71	110

(下转第 66 页)

录台帐。

此外,该水厂根据上海水务局统一部署,严格执行每小时对原水和出厂水取样,并保留 24 h 的规定。而且配置了氰和砷化物测试盒,定期对原水进行检测。

该水厂水质中心及第三水厂对原水进行定期的监测,同时也具备了相当强异常情况下应急监测能力。

这些管理措施是整个原水预警系统的重要构成。

三分建设,七分管理,该水厂为了充分发挥水源水质系统的作用,投入了较大的物力及人力,加上设备供应商的积极配合,针对各种设备建立了详细的维护管理台帐,基本保证了该系统中所有设备的正常运行。

此外,该水厂还制定了,预警系统报警信息的上报流程制度,应急监测的预案,应急处理预案等相关的配套措施。

6 结论

该水厂水源取水口建立的原水早期预警系统,应用在线生物监测手段、紫外光谱仪以及常规化学检测手段相结合形成了一整套较为完善的供水水源

自动水质监测预警系统。通过该系统可以及时了解供水水源水质状况,发生重大污染事故时在最短的时间内可启动恰当的应急预案,及时调整水厂的工艺运行,保证出厂水水质,保障人民饮用水安全,该系统在自来水行业有着较大的推广和借鉴意义。

参考文献

- [1] 沈晓娟,徐向阳,崔韩. 关于城市应急供水系统建设的思考[J]. 灾害学,2007,22(1):134-137.
- [2] 陈广明,周密,周冬生. 长江饮用水源地水质自动遥测预警系统研究[J]. 水利水文自动化,2006(3):13-16.
- [3] 陈燕海, 张晓芬. 城市供水水源应急预案探讨 [J]. 水利发展研究, 2003, 3 (6): 60-65.
- [4] 张锡辉,郑欧华,欧阳二明,等. 水源水质在线监测预警系统的建设[J]. 中国给水排水,2005,21(11):14-17.
- [5] 乔玲, 李宇. 北京市建设应急备用水源工程的初步研究[J]. 北京水利, 2004 (6):12-14.
- [6] 王郑, 王祝来, 张勇, 等. 城市供水安全应急保障体系研究[J]. 灾害学, 2006, 21(2):106-109.
- [7] 肖毅. 水质实时(在线)多参数自动监测系统在水环境监测中的应用[J]. 广东水利水电, 2002(3):72-73.
- [8] 区晖. 水质自动监测系统运行过程中的质量保证和质量控制[J]. 现代科学仪器, 2005(3):62-65.
- [9] 司镔. 水质自动监测仪器运行的质量控制[J]. 城市环境与城市生态,2003,16(3):78-80.

(上接第 35 页)

4 结论

(1) 采用淀粉-碘化镉分光光度法测定 PAM 含量时, PAM 储备液存放时间对标准曲线的吸光度存在较大影响。随着存放时间的延长, 蓝色三碘淀粉络合物的吸光度越低, 而将储备液避光保存可有效减缓吸光度的下降速率。为了得到稳定的标准曲线, 试验过程中 PAM 溶液需在使用时配制。在考察的时间范围内, 显色时间对吸光度的影响较小。

(2) 水样中的 PAM 含量在 0.2~40 mg/L 时, 采用该法可直接测定。方法的灵敏度为 0.027, 检测限为 0.14 mg/L。

(3) 采用淀粉-碘化镉分光光度法测定未知水样的 PAM 含量时, 无法反映由于水解作用转变为其它不含酰胺基形式的 PAM 浓度。采用该法进行污水样品分析时, 需考虑微生物代谢活动对测定的影响。

参考文献

- [1] 王志武,刘恒,高树堂. 三次采油技术矿场应用[M]. 上海:上海交通大学出版社,1995,43-58.
- [2] 刘志良,齐宁,李晓军,等. 新型聚丙烯酰胺乳液合成及在油田中应用[J]. 钻采工艺,2009,32(4):89-92.
- [3] Aguilar M I, Sa'ez J, Llore'ns M, *et al.* Fuentes Improvement of coagulation - flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant aid[J]. Chemosphere, 2005, 58(1):47-56.
- [4] Scoggins M W, Miller J W. Spectrophotometric Determination of Water Soluble Organic Amides[J]. Analytical Chemistry,1975,47: 152-154.
- [5] Allison J D, Wimbeley J W, Ely T L. Automated and Manual Method of the determination of Polyacrylamids and Other An-ionic Polymers, SPE 13589[C]//Proceedings of the SPE International Symposium of Oil field and Geothermal Chemistry. Arizona: Phoenix,1985. 9-11.
- [6] 黄彦,毕颖丽,甄开吉,等. 聚丙烯酰胺在油砂中滞留量的测定[J]. 吉林大学自然科学学报,1997(3):76-78.