

# 滤膜过滤-微波干燥法快速测定水中悬浮物

李晓惠, 刘海军, 田亚赛, 许艳广

(辽宁科技大学, 生物医药与化学工程学院, 辽宁 本溪 117004)

**摘要:**采用滤膜过滤-微波干燥技术,建立了水中悬浮物的快速测定方法。以 0.45 μm 硝酸-乙酸纤维素(CN-CA)滤膜为过滤介质,采用变功率连续加热模式,空白湿滤膜在 10 min 内恒重(900 W/5 min + 500 W/5 min),附有悬浮物的湿滤膜在 13 min 内恒重(900 W/8 min + 500 W/5 min)。选择不同质量浓度的高岭土标准样品和不同类别的实际样品进行方法性能测试,结果表明,该方法检出限为 5 mg/L,相对标准偏差(RSD)为 2.7% ~ 7.1%,相对误差为 2.0% ~ 5.0%,采用该方法与采用标准方法《水质 悬浮物的测定 重量法》(GB 11901—89)测定实际样品的结果吻合。该方法显著缩短了水中悬浮物测定的分析时间,精密度和准确度能够满足分析要求,可用于地表水及一般工业排放废水中悬浮物质量浓度的快速测定。

**关键词:**悬浮物; 快速测定; 微波干燥; 硝酸-乙酸纤维素滤膜

中图分类号:X832; S959

文献标志码:B

文章编号:1674 - 6732(2023)02 - 0052 - 04

## Rapid Determination of the Suspended Substance in Water by Membrane Filtration-Microwave Drying

LI Xiao-hui, LIU Hai-jun, TIAN Ya-sai, XU Yan-guang

(Department of Biomedical and Chemical Engineering, Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi, Liaoning 117004, China)

**Abstract:** A rapid determination method of the suspended substance in water was established by membrane filtration-microwave drying. By using 0.45 μm cellulose nitrate-cellulose acetate(CN-CA) filter membrane as filtering medium and adopting variable power continuous heating mode, the blank wet filter membrane reached at constant weight in 10 min (900 W/5 min + 500 W/5 min mode), the wet filter membrane with suspended substance reached at constant weight in 13 min (900 W/8 min + 500 W/5 min mode). Performance testing of the method was performed by determining different concentrations of standard kaolin samples and different sorts of real samples, by statistics, giving detection limit of 5 mg/L, relative standard deviation of 2.7% ~ 7.1% and relative error of 2.0% ~ 5.0%, the determination results of this method for real samples was consistent with that of standard method (GB 11901—89). This method dramatically reduced the analysis time for the determination of suspended substance in water, the precision and accuracy meet the analysis requirements, it can be used for rapid determination of suspended substance in surface water and general industrial waste water.

**Key words:** Suspended substance; Rapid determination; Microwave drying; CN-CA filter membrane

悬浮物是指能够被 0.45 μm 滤膜截留,经 103 ~ 105 °C 烘干至恒重的固体物质<sup>[1]</sup>,它是衡量水质优劣的重要指标之一。基于烘箱干燥的重量法是目前各类水质标准中统一推荐的测定悬浮物的标准方法<sup>[2~5]</sup>,为达到规定的恒重要求,需要用烘箱对空白滤膜及附有悬浮物的湿滤膜进行反复

多次的干燥,单个样品的加热时间最少为 2.5 h。

微波能在水等介质中转化为热量,与传统的加热方式相比,具有即时深层加热的特点,因而加热速度更快<sup>[6]</sup>。与其在其他分析化学领域的应用相比<sup>[7]</sup>,采用微波加热干燥法测定悬浮物的研究较少。林培喜等<sup>[8]</sup>尝试采用定量滤纸过滤-微波干

收稿日期:2022-04-27; 修訂日期:2022-06-21

基金项目:辽宁省教育厅服务地方项目(L2020lkyfwdf-06);辽宁省教育厅面上项目(LJKZ1064)

作者简介:李晓惠(1978—),女,在读博士,研究方向为水质检测和膜污染控制技术。

燥法测定水处理装置中的污泥浓度,温兆星等<sup>[9]</sup>采用玻璃砂芯坩埚过滤-微波干燥法测定天然水及废(污)水中的悬浮物。上述 2 项研究表明,在悬浮物的测定中,微波干燥具备代替烘箱干燥的潜力,且可显著缩短干燥时间,但是,两者所采用的过滤介质分别为中速定量滤纸( $30\sim50\text{ }\mu\text{m}$ )和玻璃砂芯坩埚( $4.5\sim9\text{ }\mu\text{m}$ ),2 种过滤介质的孔径均显著大于标准方法《水质 悬浮物的测定 重量法》(GB 11901—89)中混合纤维素滤膜的孔径( $0.45\text{ }\mu\text{m}$ ),因此可能存在测量结果偏低的问题。鉴于用  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  滤膜过滤已作为悬浮物测定的界定条件<sup>[1]</sup>,为了验证  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  滤膜过滤-微波加热干燥法测定水中悬浮物的可行性,现以国标法规定的  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  硝酸-乙酸纤维素(CN-CA)滤膜为过滤介质,考察了滤膜及称量瓶在微波加热方式下的恒重时间,以及变功率微波加热模式对悬浮物的干燥恒重效果,为水中悬浮物的实时、快速测定提供了技术参考。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

#### 1.1.1 仪器

ML08S-2B 微波合成萃取反应仪(南京汇研微波系统工程有限公司);CS101-1E 烘箱(深圳市众鑫达自动化仪表有限公司);SHB-B88 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);AR224CN 电子天平[奥豪斯(上海)仪器有限公司];1 000 mL 砂芯过滤装置(建湖亚东玻璃仪器厂);CN-CA 滤膜( $60\text{ mm}\times30\text{ mm}\times0.45\text{ }\mu\text{m}$ ,海宁市创伟过滤设备器材厂)。

#### 1.1.2 试剂

高岭土标准水样:将高岭土(RM,一级,GBW03121,中材地质勘查研究院)经  $103\sim105\text{ }^{\circ}\text{C}$  烘干 1 h,过筛,粒度为  $200\sim300$  目,再于  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  烘干 1 h;称取处理后的高岭土  $1.000\text{ 0 g}$ ,用水配制成悬浮物质量浓度为  $1\,000.0\text{ mg/L}$  的标准水样。实验用水(简称水):将蒸馏水(电阻率  $\geq 1.0\times10^6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )经  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  滤膜过滤后使用。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 空白滤膜的预处理

将滤膜在  $100\text{ mL}$  水中浸泡  $30\text{ min}$ ,将浸泡后的滤膜分别于 3 个装有  $100\text{ mL}$  水的表面皿中顺序荡涤 3 次,最后再用水滤洗 3 次( $10\text{ mL/次}$ ),得到

空白湿滤膜。将空白湿滤膜置于  $60\text{ mm}\times30\text{ mm}$  的称量瓶中,将瓶盖斜盖在瓶口上,使瓶盖与瓶口间留有  $2\sim3\text{ mm}$  缝隙,在微波合成萃取反应仪中以  $900\text{ W}/5\text{ min}+500\text{ W}/5\text{ min}$  变功率模式加热干燥,冷却。

### 1.2.2 附有悬浮物滤膜的预处理

取  $100\text{ mL}$  水样,抽滤,水样完全通过滤膜后,再用水滤洗 3 次( $10\text{ mL/次}$ ),取出滤膜置于  $60\text{ mm}\times30\text{ mm}$  称量瓶中,将瓶盖斜盖在瓶口上,使瓶盖与瓶口间留有  $2\sim3\text{ mm}$  缝隙,在微波合成萃取反应仪中以  $900\text{ W}/8\text{ min}+500\text{ W}/5\text{ min}$  变功率模式加热干燥,冷却。

### 1.2.3 悬浮物的计算

悬浮物质量浓度计算公式见式(1)。

$$\rho = \frac{(A - B) \times 10^6}{V} \quad (1)$$

式中: $\rho$ —悬浮物质量浓度, $\text{mg/L}$ ;  $A$ —称量瓶(含盖)及附有悬浮物滤膜的质量, $\text{g}$ ;  $B$ —称量瓶(含盖)及空白滤膜的质量, $\text{g}$ ;  $V$ —水样体积, $\text{mL}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 滤膜预处理条件的确定

滤膜中含有可溶性物质,其表面吸附有滑石粉、滤膜碎屑微粒以及可见的纤维等,为避免过滤过程中滤膜减重,需要对其进行预处理<sup>[10~12]</sup>。取 8 张滤膜,在  $103\sim105\text{ }^{\circ}\text{C}$  烘箱内烘干至恒重,获得未经预处理的滤膜(质量  $m_0$ )。按照 1.2.1 节对滤膜进行预处理(浸泡、荡涤和滤洗),再于  $103\sim105\text{ }^{\circ}\text{C}$  烘箱内烘干至恒重,获得经 1 次预处理后的滤膜(质量  $m_1$ );重复前述预处理和恒重过程,获得经 2 次预处理后的滤膜(质量  $m_2$ )。

结果显示,  $m_1$  明显低于  $m_0$ ,  $(m_0 - m_1)$  为  $0.000\,9\sim0.003\,9\text{ g}$ , 均值为  $0.002\,8\text{ g}$ , 而  $m_2$  与  $m_1$  极为接近,  $(m_2 - m_1)$  为  $0\sim0.000\,2\text{ g}$ 。可见,滤膜用水经过 1 次浸泡、3 次荡涤和 3 次滤洗后其质量已稳定,表明采用浸泡加水洗的预处理方法能有效去除滤膜中的可溶物和表面附着物。

### 2.2 分析条件的确定

#### 2.2.1 微波单次加热时间的确定

微波单次加热时间过短,会导致干燥效率低;单次加热时间过长,可能导致设备空载。将空白湿滤膜置于称量瓶内,在微波功率为  $500\text{ W}$  下间歇

加热,单次加热时间( $t_m$ )分别预选为 2 和 5 min<sup>[8]</sup>。当  $t_m = 2$  min 时,累计加热 38 min 后,滤膜恒重;当  $t_m = 5$  min 时,累计加热 15 min 后,滤膜恒重。为了缩短干燥时间, $t_m$ 不应小于 5 min。

### 2.2.2 微波加热时间对滤膜及称量瓶的恒重效果

将未经处理的滤膜置于称量瓶内,在微波功率为 900 W 下加热,称量瓶及滤膜总质量( $m$ )的变化见图 1。由图 1 可见, $m$  值在加热 2 min 后趋于恒定,第 4 min 后,在累计 40 min 内( $t_m = 10$  min)  $m$  值极差  $R \leq 0.0002$  g,表明称量瓶及滤膜总质量可在微波加热条件下保持长时间恒定,具备作为微波加热方式下悬浮物载体的基本条件。

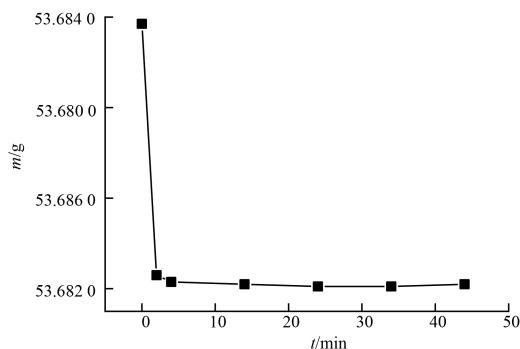


图 1 滤膜质量随加热时间的变化

### 2.2.3 微波功率的确定

将空白湿滤膜及附有 100 mg 高岭土的湿滤膜分别置于称量瓶内,采用间歇加热模式( $t_m = 5$  min)。当微波功率为 500 W 时,空白湿滤膜在累计加热 15 min 后质量恒定,附有高岭土的湿滤膜在累计加热 25 min 后质量恒定;当微波功率为 900 W 时,空白湿滤膜在累计加热 5 min 后质量恒定,附有高岭土的湿滤膜在累计加热 15 min 后质量恒定。综上,为了缩短分析时间,对于空白湿滤膜及附有悬浮物的湿滤膜,初始的微波加热功率宜采用 900 W。

### 2.2.4 恒功率间歇加热模式下加热恒重时间的确定

在微波功率为 900 W 时,采用间歇加热模式( $t_m = 5$  min),分别考察附有 10, 50, 100 mg 高岭土的湿滤膜的质量随微波加热时间的变化情况,结果表明,高岭土质量越大,达到恒重所需的时间越长,附有 10 mg 高岭土的滤膜累计加热 10 min 已恒重,附有 100 mg 高岭土的滤膜累计加热 10 min 时

减重了 87%,累计加热到 15 min 时恒重。

### 2.2.5 变功率连续加热模式下加热恒重时间的确定

综合不同功率微波对干滤膜、空白湿滤膜和附有不同质量高岭土的湿滤膜的加热行为,为避免设备在高功率下因样品水分快速挥发而出现长时间空载,拟采取变功率连续加热模式,实行高功率加热和低功率保温,即微波炉在 900 和 500 W 下变功率连续运行。

由于空白湿滤膜在 900 W 下加热 5 min 后质量已基本恒定,为保证干燥恒重效果,对空白湿滤膜,采用 900 W/5 min + 500 W/5 min 变功率连续加热模式,总加热时间( $t_{\text{总}}$ ) = 10 min。

对附有 100 mg 悬浮物的湿滤膜,采用 900 W/ $t_a$  (min) + 500 W/ $t_b$  (min) 的变功率连续加热模式,其参数优化数据见表 1。由表 1 可见,当  $t_a = 4 \sim 10$  min,  $t_b = 5$  min(即  $t_{\text{总}} = 9 \sim 15$  min) 时,1 次变功率加热与 2 次恒功率加热的  $A$  值质量差均  $\leq 0.0004$  g,符合加热恒重要求。鉴于不同抽滤设备性能的差异可能导致附有悬浮物的湿滤膜含水率存在差异,且不同类型的悬浮物干燥速度也可能存在差异,为保证 1 次干燥的恒重效果,900 W 的加热时间最终选为 8 min,即采用 900 W/8 min + 500 W/5 min 变功率连续加热模式( $t_{\text{总}} = 13$  min)。

表 1 附有 100 mg 高岭土的湿滤膜在不同加热参数下的恒重情况

| 样品<br>编号 | 1 次变功率加热              |                       |          | 2 次恒功率加热              |          |         | 质量差/<br>g |
|----------|-----------------------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|---------|-----------|
|          | $t_a$ /min<br>(900 W) | $t_b$ /min<br>(500 W) | A/g      | $t_m$ /min<br>(500 W) | A/g      |         |           |
| 1        | 2                     | 5                     | 53.774 0 | 5                     | 53.771 7 | 0.002 3 |           |
| 2        | 4                     | 5                     | 53.783 8 | 5                     | 53.783 4 | 0.000 4 |           |
| 3        | 6                     | 5                     | 53.784 4 | 5                     | 53.784 3 | 0.000 1 |           |
| 4        | 8                     | 5                     | 53.778 6 | 5                     | 53.778 6 | 0       |           |
| 5        | 10                    | 5                     | 53.780 5 | 5                     | 53.780 4 | 0.000 1 |           |

### 2.3 检出限、测定下限与测定上限

高岭土主要成分为硅铝酸盐,耐火度高,在水中具有良好的悬浮性和分散性,适宜作为分析悬浮物的标准水样<sup>[13]</sup>,根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)<sup>[14]</sup>附录 A.1 的规定,以 20 mg/L 高岭土为分析对象,平行测定 10 次,标准偏差( $S$ )为 1.8 mg/L。检出限(MDL)计算公式为  $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ ,式中  $t$  为自由度为

( $n - 1$ )，置信度为 99% 的  $t$  分布值。查表得  $t_{(9, 0.99)} = 2.821$ ，则本方法的检出限为 5 mg/L(以整数计)，测定下限为 20 mg/L。孙娟等<sup>[13]</sup>对现行国标法《水质 悬浮物的测定 重量法》(GB 11901—1989)的性能指标(包括检出限、测定下限等)进行完善，确定了国标法的检出限为 5 mg/L，测定下限为 20 mg/L。经对比，本方法的检出限和测定下限与国标法基本一致。确定分析条件时，湿滤膜上高岭土的最高负载量为 100 mg(100 mg 悬浮物量为国标法量取试样体积的适用范围上限<sup>[1]</sup>)，则本方法测定上限为 100 mg/0.1 L = 1 000 mg/L。

### 3 样品的测定

#### 3.1 标准水样中悬浮物的测定

测定悬浮物质量浓度为 20, 50, 100 mg/L 的高岭土标准水样，结果见表 2。由表 2 可见，高岭土标准水样测定相对标准偏差(RSD)为 2.7% ~ 7.1%，相对误差为 2.0% ~ 5.0%，说明该方法具有良好的精密度和准确度。

表 2 高岭土标准水样的测定结果( $n = 6$ )

| $\rho$ (标准)/<br>(mg · L <sup>-1</sup> ) | $\rho$ (测定)/(mg · L <sup>-1</sup> ) |     |     |    |     |     | RSD/% | 相对误差/% |     |
|---|-------------------------------------|-----|-----|----|-----|-----|-------|--------|-----|
|   | 1                                   | 2   | 3   | 4  | 5   | 6   |       |        |     |
| 20                                      | 18                                  | 21  | 20  | 20 | 22  | 23  | 21    | 7.1    | 5.0 |
| 50                                      | 53                                  | 54  | 49  | 52 | 49  | 53  | 52    | 4.2    | 4.0 |
| 100                                     | 103                                 | 105 | 104 | 97 | 102 | 102 | 102   | 2.7    | 2.0 |

#### 3.2 实际水样中悬浮物的测定

应用本方法与《GB 11901—1989》标准方法分别测定了河水、药厂外排废水、化工厂外排废水和采矿场外排废水 4 种实际水样中的悬浮物质量浓度，结果见表 3。由表 3 可见，采用本方法对 4 种实际水样中悬浮物质量浓度的测定结果与采用标准方法的测定结果较吻合，表明该方法适用于测定地表水及一般工业排放废水中的悬浮物质量浓度。

表 3 实际水样中的悬浮物质量浓度( $n = 3$ )

| 样品名称    | 本方法                             |                                |       | 标准方法 <sup>[1]</sup>             |     |
|---------|---------------------------------|--------------------------------|-------|---------------------------------|-----|
|         | 测定值/<br>(mg · L <sup>-1</sup> ) | 均值/<br>(mg · L <sup>-1</sup> ) | RSD/% | 测定值/<br>(mg · L <sup>-1</sup> ) |     |
| 河水      | 27                              | 25                             | 28    | 27                              | 5.7 |
| 药厂外排废水  | 65                              | 69                             | 64    | 66                              | 4.0 |
| 化工厂外排废水 | 56                              | 61                             | 58    | 58                              | 4.3 |
| 采矿场外排废水 | 93                              | 89                             | 96    | 93                              | 3.8 |

### 4 结语

考察了 0.45 μm 滤膜过滤-微波干燥法快速测定水中悬浮物的可行性：(1)通过引入浸泡加水洗的预处理程序，消除了滤膜减重问题对测定的干扰；(2)用变功率微波干燥法取代标准方法中的烘箱干燥法，有效缩短了分析时间，空白湿滤膜加热恒重时间为 10 min，附有悬浮物的湿滤膜加热恒重时间为 13 min，单个样品加热时间不超过 0.5 h；(3)本方法具有良好的精密度和准确度，以高岭土为标准水样时，测定 RSD 为 2.7% ~ 7.1%，相对误差为 2.0% ~ 5.0%；(4)本方法可用于地表水及一般工业排放废水中悬浮物质量浓度的快速测定，实用性较强。

### [参考文献]

- [1] 国家技术监督局. 水质 悬浮物的测定 重量法: GB 11901—1989 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [2] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 无机化学工业污染物排放标准: GB 31573—2015 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [3] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 中药类制药工业水污染物排放标准: GB 21906—2008 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [4] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 城镇污水处理厂污染物排放标准: GB 18918—2005 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [5] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 农田灌溉水质标准: GB 5084—2021 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2021.
- [6] 谢复青. 微波技术在分析化学中的应用进展 [J]. 广州化工, 2005, 30(5): 32~33.
- [7] 徐玉宏. 微波技术在分析化学中的应用 [J]. 理化检验(化学分册), 2006, 42(11): 960~963.
- [8] 林培喜, 柯德富. 微波干燥重量法测定环境水样中悬浮物的含量 [J]. 化学分析计量, 2003, 12(3): 37~38.
- [9] 温兆星, 蔡临江, 闫路, 等. 微波干燥快速测定水中悬浮物 [J]. 化工环保, 1982, 3(4): 38~40.
- [10] 缪其伟. 采用国产砂芯过滤器和 GS-25 滤纸测定悬浮物方法的介绍 [J]. 净水技术, 1983, 2(3): 32~33.
- [11] 王贵珍, 范建成, 孟林楠, 等. 废水悬浮物国标检测方法的修改建议 [J]. 中国卫生标准管理, 2015, 6(3): 6~7.
- [12] 李香梅. 影响水中悬浮物测定的因素及误差控制方法 [J]. 海峡科学, 2014, 91(7): 69~70.
- [13] 孙娟, 严瑾, 朱蕾, 等. 悬浮物测定的质量控制方法 [J]. 化学分析计量, 2014, 23(5): 99~101.
- [14] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168—2020 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.