

折光率法和电导率法测定稀土废水中氯化铵

竺美¹, 胡亚芹², 杨平¹

(1 四川大学建筑与环境学院, 四川 成都 610065)

2 国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心, 浙江 杭州 310012)

摘要: 阐述了折光率法与电导率法测定稀土废水中高浓度氯化铵的原理和方法。在恒温和低悬浮物浓度条件下, 折光率与氯化铵质量浓度线性关系良好; 当保持外界条件不变时, 氯化铵质量浓度在 5 000 mg/L ~ 60 000 mg/L 与电导率显著相关。经 *t* 检验, 两种方法与银量法差异均不显著, 且操作简单, 准确快速, 适用于水处理过程中的现场实时监测。

关键词: 氯化铵; 折光率; 电导率; 稀土废水; 测定

中图分类号: O657.39 O657.11

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2006)02-0029-03

Detem ination of Amm onia Chloride in Rare-earth W astew ater by Conductm etric and Refractm etric

ZHU Mei¹, HU Ya-qin², YANG Ping¹

(1 College of Environment Engineering of Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065 China;

2 Development Center of Water Treatment Technology of SOA, Hangzhou, Zhejiang 310012 China)

Abstract Detem ination of high-content Amm onia Chloride in the rare-earth w astew ater where there is little suspended m atter by conductm etric and refractm etric analysis is described *t* test (compared w ith Silver nitrate titration) had been done The two methods have the advantages of simpler operation accurate and quickness so it is suitable for routine analysis of product in situation

Key words Amm onia Chloride; Conductivity; Refractivity; Rare-earth w astew ater; Detem ination

在稀土工业中, 稀土的分离皂化工艺及生产碳酸稀土的过程中会产生大量高浓度的氯化铵 (NH_4Cl) 废水, 其测定常采用离子色谱法、银量法、电位滴定法和流动注射法^[1]。离子色谱法灵敏度高, 需对样品进行预处理, 较适合于净水中微量物质的检测; 银量法滴定终点不易判断; 电位滴定法电极表面易玷污, 且氯电极有光敏作用, 需在避光处测定; 流动注射法也存在准备工作繁琐、耗时等缺点, 均不适合现场实时测定。今采用折光率法与电导率法快速测定水样中的 NH_4Cl 结果准确, 精密度好, 且测定仪器小巧, 操作简单, 可用于生产一线实时监测监控。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

WYT-4型手持式糖量计, 福建泉州光学仪器

厂; DDS-11C型电导率仪, 电极 DJS-1, 上海雷磁仪器厂; NH_4Cl 、 AgNO_3 、 NaCl 均为分析纯。

1.2 方法原理

1.2.1 折光率法

光线在两种不同交界面发生折射现象, 遵守折射定律。若光线从光密介质进入光疏介质, 改变入射角可使折射角为 90° , 此时的入射角称为临界角^[2]。糖度折光仪基于临界角原理工作, 在相同的外界条件及低悬浮物浓度情况下, 溶液浓度与折射率存在一定的比例关系, 通过测定样品的折射率可获知溶液浓度。

1.2.2 电导率法

在外加电场作用下, 电解质溶液的导电过程通

收稿日期: 2005-11-08 修订日期: 2006-01-11

作者简介: 竺美 (1978-), 女, 浙江宁波人, 在读硕士生, 从事水污染治理研究。

过溶液中所有离子的迁移进行。电解质溶液在两电极间产生的电导电流的大小, 不仅与电压、溶液中正负离子数、离子所带电荷数、离子移动速度有关, 而且与电解质强弱、电解质浓度、溶液温度、压力、粘度等有关。在保持其他条件不变的情况下, 溶液的电导与电解质浓度有关^[3]。

1.3 试验方法

NH_4Cl 经 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 2 h 置干燥器内冷却后, 精确定容, 配制 5.00 g/L 、 10.0 g/L 、 20.0 g/L 、 40.0 g/L 、 60.0 g/L 、 80.0 g/L 、 100 g/L 、 120 g/L NH_4Cl 标准溶液, 于室温 ($17\text{ }^\circ\text{C}$) 条件测定其折光率, 以折光率对 NH_4Cl 质量浓度绘制标准曲线。同上配制 5.00 g/L 、 10.0 g/L 、 20.0 g/L 、 40.0 g/L 、 60.0 g/L NH_4Cl 标准溶液, 于室温 ($17\text{ }^\circ\text{C}$) 条件测定其电导率, 以电导率对 NH_4Cl 质量浓度绘制标准曲线。取西安某稀土生产厂家的稀土废水样, 在上述条件下测定其折光率和电导率, 同时以银量法测定样品。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

NH_4Cl 溶液折光率标准曲线线性方程为: $y = 1.2365x - 0.541$, $r = 0.9998$ 。

NH_4Cl 溶液电导率标准曲线线性方程为: $y = 1.4381x + 0.2852$, $r = 0.9997$ 。在恒定温度下, 电导率 - 浓度曲线是带两个拐点的复杂曲线, 但在一定浓度范围内, 其他因素的影响可以忽略不计, 电导率与浓度呈线性关系。试验表明, NH_4Cl 溶液质量浓度在 $5.000\text{ mg/L} \sim 60.000\text{ mg/L}$ 具有良好的线性关系。而当水样中 NH_4Cl 质量浓度大于 60.000 mg/L 时, 则超出了电导率仪的测定范围, 须改用其他方法测定。

2.2 精密性

取两份水样, 用两种方法分别重复测定 5 次, 折光率法的 $\text{RSD}^{[4]}$ 为 0.6% , 电导率法的 RSD 为 0.9% 。

2.3 方法的差异显著性分析

在相同的温度条件下, 取 10 份稀土废水样, 分别用银量法、折光率法和电导率法测定, 结果见表 1。

将表 1 中折光率法和电导率法的测定结果与银量法测定结果进行 t 检验, 得 $|t_{\text{折光率法}}| = 1.1665$, $|t_{\text{电导率法}}| = 1.0956$ 均小于 $t_{0.975}(9) = 2.2622$, 可知这两种方法与银量法差异均不显著。

表 1 稀土废水样中 NH_4Cl 的测定结果 g/L

样品号	银量法	折光率法	电导率法
1	2.75	2.74	2.76
2	5.84	5.81	5.83
3	7.51	7.45	7.43
4	12.2	12.3	12.2
5	14.0	14.0	14.0
6	20.6	20.7	20.7
7	29.5	29.7	29.6
8	41.2	41.0	41.0
9	49.6	49.8	49.8
10	56.5	56.9	56.8

2.4 温度的影响

温度对电导率与折光率有一定的影响。资料表明, 溶液的浓度一定时, 随着温度升高, 电导率值也会相应变大^[5]; 而折光率值则随温度升高而下降^[6]。因此, 应控制测定条件, 采取恒温措施, 确保在同一温度条件下测定。该试验采用的糖量计和电导率仪都带有温度补偿装置, 且在同一温度 ($17\text{ }^\circ\text{C}$) 条件下测定, 能减少温度变化带来的误差。

2.5 悬浮物浓度的影响

悬浮物浓度较高时, 液体的折光率会发生改变, 影响测试结果。该试验所测的 NH_4Cl 废水本身杂质较少, 悬浮物浓度低, 因而避免了此类误差的产生。

3 结论

(1) 在恒温和低悬浮物浓度条件下, 折光率与 NH_4Cl 质量浓度线性关系良好, 经 t 检验, 该方法与银量法差异不显著。

(2) 当保持外界条件不变时, NH_4Cl 质量浓度在 $5.000\text{ mg/L} \sim 60.000\text{ mg/L}$ 与电导率显著相关, 经 t 检验, 该方法与银量法差异不显著。

(3) 折光率法和电导率法方便、快捷, 干扰小, 且不改变水溶物的化学组成和含量, 测定结果的误差在稀土废水处理实际工程所要求的误差范围内, 精度可以满足废水处理过程中的现场监控监测。因此, 这两种方法可代替银量法测定稀土废水中高浓度 NH_4Cl 在稀土行业实际生产、环保监控方面具有良好的应用前景。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社

- 社, 2002
- [2] 赵藻藩, 周性尧, 张悟铭, 等. 仪器分析 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1990
- [3] 钱沙华, 韦进宝. 环境仪器分析 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004
- [4] 陈玲, 赵建夫, 仇雁翎, 等. 环境监测 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004

- 版社, 2004
- [5] 王伟, 鲁东霞. 水中全盐量的电导法测定 [J]. 中国环境监测, 1996 12(5): 26- 27
- [6] 陈婉玉, 叶卫胜. 蜂王浆水分含量的快速测定 [J]. 福建农业大学学报, 1995 24(4): 461- 465.

本栏目责任编辑 姚朝英

(上接第 23 页)

- [2] 陈路瑶, 林立旺, 黄育红. 改进五步碘量法测定二氧化氯含量的研究 [J]. 中国消毒学杂志, 2005, 22(2): 193- 195
- [3] 王改珍, 苗凤智, 王晓辉, 等. 亚甲基蓝流动注射分光光度法测定水中微量 ClO_2 [J]. 河北科技大学学报, 2005 26(1): 21- 24.
- [4] 金谷, 杨键, 李吉峰. 毛细滤管在线浓缩结合流动注射测定二氧化氯 [J]. 分析化学, 2004, 32(9): 1231- 1233
- [5] 陈慧, 王改珍, 袁莉. 反相流动注射分光光度法测定水中微量二氧化氯 [J]. 西北师范大学学报 (自然科学版), 1997, 33(2): 41- 44.
- [6] 梁爱惠, 蒋治良, 康彩艳. 罗丹明 S 光度法测定痕量二氧化氯 [J]. 工业水处理, 2005 25(2): 53- 55.

- [7] 闻玉玲, 康学军, 范欣戎, 等. 改进的甲酚红褪色光度法测定微量二氧化氯 [J]. 江苏化工, 1997 25: 37- 39
- [8] 张鑫, 赵金玉. 二氧化氯气体的罗丹明 B 分光光度测定 [J]. 安徽农业大学学报, 1995, 22(3): 309- 311.
- [9] 田芳, 谢家理. 用离子色谱法测定水中的二氧化氯、氯、亚氯酸根及氯酸根 [J]. 分析化学, 2004 32(4): 522- 524
- [10] 罗世地, 邓春梅, 康信煌. 二氧化氯、碘化物、罗丹明 6G 体系荧光猝灭反应 [J]. 化学研究与应用, 2004 16(4): 549- 550
- [11] 徐瑞群, 贺启环. 水中二氧化氯、氯、亚氯酸根和氯酸根区分测定法 [J]. 环境监测管理与技术, 1999 11(6): 11- 14.
- [12] 孙伟, 俞斌. 二氧化氯分析研究进展 [J]. 净水技术, 2003 22(1): 12- 14

(上接第 25 页)

方法重现性好。

2.4 准确度

为了检验方法的准确性, 对 100 mg/L、500 mg/L、1 500 mg/L COD 标准溶液分别测定 6 次, 测定均值与理论值的相对误差分别为 1.0%、0.4%、0.5%, 均符合 $\pm 5\%$ 的测定要求, 说明该方法准确性较好。

2.5 对比试验

取 5 种水样, 分别用 MnSO_4 快速测定法与重铬酸钾法作对比试验, 测定结果基本一致。对比试验结果见表 2。

3 结论

在保持标准测定方法与装置不变的基础上, 用 MnSO_4 代替 Ag_2SO_4 作催化剂测定水中 COD, 既降低了分析成本, 又节省了测定时间, 而且精密性与准确度也令人满意。该方法适用于江水、生活污水、炼油废水、造纸废水等水样中 COD 的测定。

表 2 对比试验结果

样品	MnSO_4 快速测定法 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	重铬酸钾法 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
考核样 1	124	126
考核样 2	227	230
化工废水	723	710
餐饮业废水	190	196
某公司清洁下水	98	95

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002 210- 213.
- [2] 张世森. 环境监测技术 [M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1996 571- 572
- [3] 尹滢. 介绍处理 COD 的新技术 [J]. 中国环境监测, 1985 1(1): 10- 15.
- [4] 张松滨. 用 MnSO_4 作催化剂快速测定废水中的 COD [J]. 化工环保, 2001 21(3): 171- 173.