

含高吸水性材料化工废水的化学需氧量测定

张晔霞 沈清

(南通市环境监测中心站, 江苏南通 226001)

摘要 采用快速消解分光光度法测定含聚丙烯酸盐型高分子吸水性材料化工废水的化学需氧量, 以 $MgSO_4$ 为添加剂抑制吸水材料的吸水率, 并用标准曲线扣除法去除添加剂干扰。方法在 $0\text{ mg/L} \sim 1\ 000\text{ mg/L}$ 范围内线性良好, 对含聚丙烯酸吸水树脂标准待测液平行测定的 RSD 为 $2.2\% \sim 3.1\%$, 相对误差为 $-1.5\% \sim -1.3\%$, 加标回收率为 $93.0\% \sim 98.7\%$ 。

关键词 化学需氧量; 快速消解分光光度法; $MgSO_4$; 聚丙烯酸盐; 吸水材料; 化工废水

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2011)04-0052-03

随着我国经济和科技水平的发展, 国际上高分子吸水材料的生产基地迅速向国内转移。此类化工厂的生产废水未经处理往往含有吸水性材料残留, 而环评验收时需对废水处理前后的化学需氧量(COD)指标作评估。因此, 如何测定此类废水的化学需氧量成为亟待解决的问题。相关参考资料也较少。今以聚丙烯酸盐型高分子吸水性材料为试验目标, 用 $MgSO_4$ 作为添加剂, 采用快速消解分光光度法测定此类废水的化学需氧量, 获得了满意结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

DR/5000 型分光光度计, COD 消解器 (P/N: 45600-02 S/N: 021000009963), 美国 HACH 公司; COD 消解管 (外径 16 mm, 壁厚 1.3 mm, 长 120 mm)。

$(99.9 \pm 5.0)\text{ mg/L}$ COD 标准样品 (200155)、 $(202 \pm 8)\text{ mg/L}$ COD 标准样品 (200143), 国家环境保护部标准样品研究所; $NaNO_3$ 、 Na_2SO_4 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $MgSO_4$ (分析纯), 国药试剂有限公司; 试验用水为 MilliPore 公司 Elix5 UV 实验室用纯水; 聚丙烯酸型吸水树脂 (工业级), 日本三大雅公司; 其他试剂按《水质化学需氧量的测定—快速消解分光光度法》(HJ/T 399-2007)的要求配制。

1.2 试验思路

(1) 聚丙烯酸盐型高分子吸水性材料因其吸水倍率大、速度快, 成为目前吸水材料领域的主流^[1], 因而确定其为试验目标。

(2) 在此类废水化学需氧量的测定过程中发

现, 随着温度升高, 吸水材料迅速吸干水样, 且自身膨胀固化涨满整个容器。目前化学需氧量的标准测定方法有《水质化学需氧量的测定—重铬酸盐法》(GB/T 11914-1989)和《水质化学需氧量的测定—快速消解分光光度法》(HJ/T 399-2007)两种。前者即加热回流滴定法, 在消解后用硫酸亚铁铵标定, 加热过程中需防止爆沸, 而吸水材料具有吸水固化的特性, 极易造成烧杯爆裂, 危险性较大, 不宜采用。该试验确定快速消解分光光度法为参考方法^[2]。

(3) 聚丙烯酸盐型高分子吸水性材料的特点是随着温度和盐度的变化, 吸水性能变化极大。当水中含有大量盐类或水温降低时, 渗透压降低和树脂电离减弱使材料的吸水性大幅降低^[1]。在化学需氧量的测定过程中, 反应温度需达到 $165\text{ }^\circ\text{C}$, 以保证所有化学成分均被重铬酸钾氧化^[3]。因此, 该试验选择合适的盐类作为添加剂, 以抑制材料的吸水性, 同时采用标准曲线扣除法^[4], 以消除添加剂的影响。

(4) 盐类按阳离子价态划分, 常用的有 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 等; 按阴离子价态划分, 常用的有 Cl^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等。国内外材料与化工行业专家对吸水材料的耐盐性开展了大量研究, 指出二价阳离子因与羧基反应生成分子间络合物, 减少了阴离子之间的静电斥力, 对吸水率的影响大于一价阳离子^[5]。快速消解分光光度法的分析原理是废水中的化合物在强硫酸介质中, 以硫

收稿日期: 2011-01-19; 修订日期: 2011-03-15

作者简介: 张晔霞 (1985—), 女, 江苏南通人, 助理工程师, 本科, 从事环境监测工作。

酸银为催化剂将 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} , 通过在同一波长处 Cr^{6+} 和 Cr^{3+} 的吸光值不同来检测 Cr^{3+} 浓度, 再换算成化学需氧量值。在分析过程中, 水样颜色及 Cl^- 、 I^- 浓度都会对测定值产生影响^[6]。综合以上因素, 该试验在选择盐类时主要考虑 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 MgSO_4 , 这 4 类盐容易获得, 纯度高, 无色, 易溶于水, 对光谱分析无干扰。

2 摇结果与讨论

2.1 摇添加剂试验

(1) 聚丙烯酸吸水树脂的吸水倍率受温度影响极大, 20 °C 时为较稳定的低吸水倍率^[1]。在 20 °C 条件下, 用纯水按 1:3 000 的比例配制聚丙烯酸吸水树脂水样。由厂方提供的废水处理工艺技术及相关资料^[1]得知, 在进入第一级反应池处理前, 水样中聚丙烯酸吸水树脂的比例最高为 1:3 000, 高于该比例, 部分聚丙烯酸材料会在废水中呈絮状沉淀状态, 于第一级分离。

(2) 用聚丙烯酸吸水树脂水样分别配制含 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 MgSO_4 的 4 种含盐水样, 质量浓度见表 1。

表 1 摇含不同添加剂的聚丙烯酸吸水树脂水样质量浓度
Table 1 摇 Concentration of water sample containing polyacrylate-type water absorbent material and different retardant

添加剂	NaNO_3	Na_2SO_4	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	MgSO_4	
质量浓度	ρ_1	10	10	10	10
$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	ρ_2	20	20	20	20
	ρ_3	40	40	40	40
	ρ_4	80	80	80	80
	ρ_5	120	120	120	120
	ρ_6	160	160	160	160
	ρ_7	200	200	200	200
	ρ_8	300	300	300	300

摇摇 (3) 取适量含盐水样置于预装有混合试剂的消解管中, 摇匀后放入消解器中于 $(165 \pm 2)^\circ\text{C}$ 加热 15 min, 吸水倍率变化见图 1。消解升温时低盐度水样直接固化, 吸水倍率为重新稀释试验后推算得到。

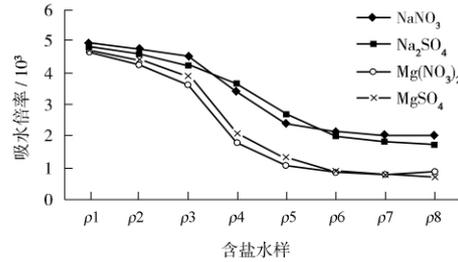


图 1 摇消解后吸水倍率变化

Fig. 1 摇 Water absorbing capacity after digestion

2.2 摇标准样品试验

(1) 用纯水分别配制 160 mg/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 MgSO_4 溶液。

(2) 用 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 MgSO_4 溶液分别将邻苯二甲酸氢钾配制成 5 000 mg/L COD 标准贮备液。

(3) 用 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 MgSO_4 溶液分别将标准贮备液稀释为 100 mg/L、200 mg/L、400 mg/L、600 mg/L、800 mg/L、1 000 mg/L 标准溶液系列。

(4) 按《水质 摇化学需氧量的测定 摇快速消解分光光度法》(HJ/T 399 - 2007) 的要求测定标准溶液系列, 绘制标准曲线, 并将回归方程输入 DR/5000 型分光光度计。标准曲线见表 2。

(5) 取 COD 标准样品 (200155 和 200143) 10 mL, 用 MgSO_4 溶液稀释定容至 250 mL 容量瓶中, 制成标准待测液。

(6) 按标准要求配制含高量程 (100 mg/L ~ 1 000 mg/L) 消解液的消解管。在 20 °C 条件下, 用标准待测液按 1:3 000 的比例配制含聚丙烯酸吸水树脂标准待测液, 取适量置于预装有混合试剂的消解管中, 摇匀后测定 5 次, 结果见表 3。

表 2 摇标准曲线

Table 2 摇 Standard curve

添加剂	MgSO_4							$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$						
标准点质量浓度	0	100	200	400	600	800	1 000	0	100	200	400	600	800	1 000
$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$														
吸光值	0.038	0.069	0.098	0.165	0.216	0.283	0.347	0.047	0.063	0.078	0.125	0.186	0.223	0.302
净吸光值	0	0.031	0.060	0.127	0.178	0.245	0.309	0	0.016	0.031	0.078	0.139	0.176	0.255
回归方程	$y = 0.000307x - 0.0002$							$y = 0.000251x - 0.012$						
相关系数 r	0.9996							0.9931						

表 3 摇精密度试验结果

Table 3 摇 Test results of precision

标准样品质量浓度 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$					测定均值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%	相对误差 SD/%
99.9 ± 5.0	102	97.3	98.3	99.2	96.3	98.6	2.2	-1.3
202 ± 8	195	192	201	208	200	199	3.1	-1.5

摇摇 (7) 在 20 °C 条件下,取适量用 MgSO_4 溶液配制的 COD 标准贮备液,对不同质量浓度的聚丙烯酸吸水树脂水样做加标回收试验,结果见表 4。

表 4 摇加标回收试验结果

Table 4 摇 Test results of spiked recoveries

测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	加标量 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	加标后测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收量 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 /%
110	100	203	93	93.0
205	200	396	191	95.5
302	300	598	296	98.7

(8) 在 20 °C 条件下,取适量废水样品置于预装有混合试剂的消解管中,摇匀后用上述方法平行测定,结果见表 5 (为该方法对含三大雅聚丙烯酸型吸水材料废水的分析结果,与实际处理工艺无关)。

表 5 摇实际样品测定结果

Table 5 摇 Test results of samples

样品	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$					测定均值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD /%
	621	636	612	631	625	625	1.5
2	601	615	598	608	611	607	1.2
3	632	638	622	612	617	624	1.7

2.3 摇分析与讨论

通过添加剂试验可以得出:①随着盐分质量浓度增加,聚丙烯酸吸水树脂的吸水率显著降低;② Mg^{2+} 因与吸水材料高分子链官能团发生反应,降低了吸水渗透压,并改变了活跃离子浓度^[7],因而其抑制作用大于 Na^+ ;③在加热过程中,因 NO_3^- 离子键容易断裂, NaNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 达到平衡的时间更短;④使用 MgSO_4 作为添加剂,当水样质量浓度达到 160 mg/L 时,对聚丙烯酸型吸水材料吸水率的抑制性基本稳定,按标准要求,在消解器中于

(165 ± 2) °C 加热 15 min 后取出,水样仍可保持约 70% 的液体成分;⑤样品加热消解后,在消解管中呈现的状态为上部是澄清的液体,下部是吸水膨胀固化的吸水材料,测定时若吸水材料膨胀固化体积超过光源发射孔,则需将冷却的消解液转移至新的空白消解管中测定。

通过标准样品试验可以得出:① NO_3^- 盐类与 SO_4^{2-} 盐类的抑制作用相当,但在绘制标准曲线时,因在强硫酸条件下 NO_3^- 作为强氧化剂氧化了部分还原性物质^[8],造成标准曲线相关性不好,对测定结果的准确度影响较大;②用 MgSO_4 作为添加剂,标准曲线的相关系数 $r > 0.999$,可以满足测定要求;③用 MgSO_4 作为添加剂测定含聚丙烯酸吸水树脂标准待测液, RSD 为 2.2% ~ 3.1%, 相对误差为 -1.5% ~ -1.3%, 加标回收率为 93.0% ~ 98.7%, 达到实验室分析要求。

[参考文献]

- [1] 摇陈卫星, 宁荣昌. 丙烯酸型高吸水性树脂 [J]. 材料导报, 2000, 14 (12): 40-43.
- [2] 摇刁凤鸣, 徐建平. 重铬酸钾分光光度法测定 COD 的改进 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15 (3): 31.
- [3] 摇《水和废水监测分析方法指南》编委会. 水和废水监测分析方法指南: 中册 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1994: 306-316.
- [4] 摇陆妙琴, 王泾阳. 干扰曲线扣除法测定废水中苯胺类和硝基苯类 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14 (6): 26-27.
- [5] 摇李文治, 熊健, 杨连生. 高吸水性树脂耐盐性研究进展 [J]. 化工新型材料, 2002, 30 (12): 27-30.
- [6] 摇WAGNER V R, RUCK W Z. COD-analysis-investigations about interferences concerning the elimination of chloride-ions as HCl [J]. Wasser Abwasser Forsch, 1982, 15 (6): 287-290.
- [7] 摇林海琳, 崔英德, 黎新明, 等. 醚化海藻酸钠-丙烯酸-聚乙烯醇高吸水树脂在环境介质中的溶胀行为 [J]. 化工学报, 2006, 57 (6): 1468-1473.
- [8] 摇田桂芝, 张颖, 肇薇. 测定化学需氧量的影响因素及改进方法 [J]. 广州化工, 2007, 35 (5): 60-63.