

废水总氰化物测定干扰的消除

丁溪萍
(上海市浦东新区环境监测站,上海 200135)

摘 要:为解决测定受有机物污染的城镇污水原水中氰化物含量过程中出现的总氰化物未检出,进出水总氰化物浓度倒大等问题,采取增加石油醚(90~120℃)萃取或银盐沉淀预处理的步骤,实现对干扰的消除,方法相对标准偏差在 4.8%~26.5%之间,加标回收率在 84%~90%之间。

关键词:废水;总氰化物;测定干扰

中图分类号:O657.32;X832 文献标志码:B 文章编号:1674-6732(2015)05-0042-03

Eliminating Interferences from the Determination of Total Cyanide in Wastewater

DING Xi-ping
(Pudong New Area Environmental Monitoring Station, Shanghai 200135, China)

Abstract: It was found that during the determination of cyanide in urban wastewater and raw water that contained organic pollutants, total cyanide was not detected, and the concentration of total cyanide in effluent was higher than that of the influent. In order to solve the problem and eliminate the interferences, petroleum ether (90~120℃) extraction or silver precipitation were used as the pre-treatment methods. The results showed that the relative standard deviation was in the range of 4.8%~26.5%, and the recovery was in the range of 84%~90%.

Key words: Wastewater; Total cyanide; Measurement interference

某城镇污水处理厂(该厂受纳部分炼油和化工废水)总氰化物测定存在进水浓度高于污水处理装置出水浓度现象,明显存在测定干扰,见表 1。

按文献[1]中异烟酸-吡啶啉酮分光光度法测定,标准中列出氧化物、亚硝酸离子、硫化物及油类干扰的消除方法。废水总氰化物(TCN)测定进出口浓度倒大主要是进水总氰化物浓度负干扰,常出现未检出(0.004 mg/L)所致。炼油和石油化工废水主要污染成分是烃类和可溶性有机物与无机

物,其中糠醛^[2]、酚、甲醛、肼、卤代烃、苯系物、焦油等有机污染物^[3],常干扰废水总氰化物测定。糠醛对氰化物产生负干扰是因为醛基(-CHO)与 HCN 反应生成氰醇,影响氰化物的测定。卤代烃在测定总氰蒸馏条件下与氰化钠或氰化钾发生反应,生成腈,使测定结果偏低^[4-6]。实验研究了银盐沉淀、石油醚萃取等预处理方法对干扰的消除效果。

表 1 废水总氰化物测定进出口浓度倒大统计表

年份	进水 $\rho(\text{TCN})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	出水 $\rho(\text{TCN})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定异常百分率/%	进水 $\rho(\text{油})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
2011	0.004~0.006	0.007~0.018	33	0.4~3.1
2012	0.004~0.009	0.011~0.113	100	0.3~3.2
2013	0.004~0.006	0.009~0.049	80	0.3~0.6

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:分液漏斗(500 mL);全玻璃蒸馏器(500 mL);电炉(300 W);7230G 型分光光度计

(上海分析仪器厂)。

收稿日期:2015-01-04;修订日期:2015-06-02

作者简介:丁溪萍(1969—),女,工程师,本科,主要从事环境监测工作。

试剂:NaOH 溶液(2%,1%及0.1%);磷酸盐缓冲溶液(pH 值=7);氯胺 T(1%);异烟酸-吡唑啉酮溶液;EDTA (10%);AgNO₃ 溶液(0.05 mol/L);石油醚(30~60℃、90~120℃);浓磷酸;氰化物标准溶液(5.00 及 1.00 mg/L)。

1.2 实验方法

取一定量的某城镇污水处理厂含氰污水,选用一定的预处理方法消除干扰,将消除干扰的溶液置于 500 mL 蒸馏瓶中,加入 10 mL 10% EDTA 和 10 mL 浓磷酸加热蒸馏,用 10 mL 1% NaOH 溶液吸收,接受瓶内溶液接近 100 mL 时,停止蒸馏,以去离子水稀释至刻度,取一定量流出液用异烟酸-吡唑啉酮分光光度法测定^[1]。

表 2 银盐沉淀法消除干扰对氰化物测定的影响

水样测定值				加标回收率		
未经预处理/ (mg·L ⁻¹)	预处理后/ (mg·L ⁻¹)	测定均值/ (mg·L ⁻¹)	加标量/ (mg·L ⁻¹)	测定值/ (mg·L ⁻¹)	测定均值/ (mg·L ⁻¹)	回收率 /%
0.004	0.070	0.076	0.050	0.118	0.118	84
	0.063			0.112		
	0.096			0.125		

2.2 新增石油醚萃取预处理步骤消除对 TCN 测定的干扰

醛、卤代烃等有机物易溶于石油醚,氰化物(CN⁻)则易溶于水,随着石油醚的加入进一步加速了氰醇的分解,促进反应向左进行,达到分离醛、卤代烃,消除干扰的目的。取含一定量氰化物的废水 100 mL,加入 10 mL 石油醚萃取,静置分层后,分出水相进行蒸馏分离、测定,结果见表 3 和表 4。取含一定量氰化物的废水 100 mL,加入 10 mL 石

2 结果与讨论

2.1 新增银盐沉淀预处理步骤消除对 TCN 测定的干扰

利用 Ag⁺在碱性条件下可氧化醛为酸,同时 Ag⁺易与氰化物形成沉淀的原理消除干扰。取一定量的含氰废水,加入过量的 AgNO₃ 摇匀,静置,过滤分离,在滤液中滴加 AgNO₃,如有沉淀重复摇匀、静置、过滤分离过程,直到滤液中滴加 AgNO₃ 没有沉淀为止,最后将沉淀连同滤纸一起转入全玻璃蒸馏装置并加入 200 mL H₂O,以 EDTA/H₃PO₄ 蒸馏分离、测定,结果见表 2。

油醚萃取,静置分层后,分出水相,再在水相中加入 10 mL 石油醚进行 2 次萃取,分出水相蒸馏分离、测定,结果见表 5。由表 3~5 可见,用石油醚进行 2 次萃取时加标回收率没有明显提高,且增加了实验步骤,选用 90~120℃沸程的石油醚进行 1 次萃取较为实用,加标回收率也可满足要求。若干扰物浓度较高或加标回收率低于 80% 可采用 2 次萃取,可较好地消除干扰。

表 3 石油醚(30~60℃沸程)萃取法消除干扰对氰化物测定的影响

水样测定值				加标回收率		
未经预处理/ (mg·L ⁻¹)	预处理后/ (mg·L ⁻¹)	测定均值/ (mg·L ⁻¹)	加标量/ (mg·L ⁻¹)	测定值/ (mg·L ⁻¹)	测定均值/ (mg·L ⁻¹)	回收率 /%
0.004	0.052	0.057	0.050	0.095	0.096	78
	0.062			0.103		
	0.056			0.089		

表 4 石油醚(90~120℃沸程)萃取法消除干扰对氰化物测定的影响

水样测定值				加标回收率		
未经预处理/ (mg·L ⁻¹)	预处理后/ (mg·L ⁻¹)	测定均值/ (mg·L ⁻¹)	加标量/ (mg·L ⁻¹)	测定值/ (mg·L ⁻¹)	测定均值/ (mg·L ⁻¹)	回收率 /%
0.004	0.061	0.064	0.050	0.098	0.109	90
	0.066			0.122		
	0.065			0.108		

表 5 石油醚(90 ~ 120 ℃ 沸程)2 次萃取法消除干扰对氰化物测定的影响

水样测定值				加标回收率		
未经预处理/ (mg · L ⁻¹)	预处理后/ (mg · L ⁻¹)	测定均值/ (mg · L ⁻¹)	加标量/ (mg · L ⁻¹)	测定值/ (mg · L ⁻¹)	测定均值/ (mg · L ⁻¹)	回收率 /%
0.004	0.061	0.064	0.050	0.120	0.110	92
	0.066			0.110		
	0.065			0.099		

2.3 2 种预处理方法测定值的精密度与准确度

2 种新增预处理方法中石油醚(90 ~ 120 ℃)

萃取精密度较好,准确度较高;而银盐沉淀预处理

方法对操作要求较高,精密度较差,见表 6,必要时可增加平行样个数。

表 6 2 种新增预处理方法测定值的精密度与准确度统计数据

预处理方法	3 个平行样测定范围/(mg · L ⁻¹)	平均值/(mg · L ⁻¹)	标准差/(mg · L ⁻¹)	相对标准差/%	回收率/%
银盐沉淀法	0.063 ~ 0.096	0.076	0.020	26.5	84
石油醚萃取法(30 ~ 60 ℃)	0.052 ~ 0.062	0.057	0.006	10.7	78
石油醚萃取法(90 ~ 120 ℃)	0.061 ~ 0.066	0.064	0.003	4.8	90

3 结语

当存在标准方法规定的 4 种干扰以外的醛、卤代烃等有机物干扰时,可用石油醚(90 ~ 120 ℃)萃取、银盐沉淀预处理方法消除干扰,从而准确测定废水中总氰化物的含量。

[参考文献]

[1] 环境保护部. HJ 484 - 2009 水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法[S]. 北京:中国标准出版社,2009.

[2] 李德豪. 氰化物测定中糠醛干扰的消除研究[J]. 茂名学院学报:自然科学版,2002,12(3):23 - 26.

[3] 杨立群,刘松. 消除工业废水氰化物含量测定干扰的预处理方法[J]. 江汉石油学院学报,2001,23(增刊):123 - 124.

[4] 陈寿椿. 重要无机化学反应[M]. 上海:上海科学技术出版社,1984:340 - 356.

[5] 余文卓,杨倩. 连续流动分光光度法测定空气和废气中的氰化氢[J]. 环境监控与预警,2011,3(5):20 - 22.

[6] 钱震,钱宇红. 铁链厂总排废水中氰化物来源解析[J]. 环境监控与预警,2009,1(1):51 - 53.

栏目编辑 顾进伟

欢迎订阅 2016 年《化学分析计量》

全国各地邮局均可订阅,邮发代号 24 - 138

《化学分析计量》是中国兵器工业集团第五三研究所(国防科技工业应用化学一级计量站)主办的全国性分析测试、化学计量专业技术刊物。主要报道分析测试、化学计量行业的技术、学术论文;标准物质的研制与应用;分析、计量仪器的研制、开发、检定、维修经验;相关专业的法规、政策、标准,管理经验,技术发展动态,综述和技术经济信息等。主要栏目有分析测试、仪器设备、标准物质、计量管理、不确定度、经验交流、综述、讲座、企业风采、市场动态、简讯、广告等。《化学分析计量》是中国科技核心期刊,美国《化学文摘》(CA)千种表收录期刊,中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊,中国石油和化工行业优秀期刊,山东省优秀期刊,荣获多项项省部级优秀期刊奖。本刊特色为学术性和技术性相结合,报道及时,信息容量大,涵盖面广。《化学分析计量》为双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版,2016 年全年定价共 90 元。公开发行,国内邮局发行代号 24 - 138,中国国际图书贸易总公司办理国外订阅,国外发行代号 4794 BM,同时杂志社自办发行业务。

本刊自创刊号以来至 2015 年共计 24 卷 109 期的合订本光盘已公开发售,利用该合订本光盘,既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,方便、实用。该合订本光盘优惠价 200 元。欢迎广大读者到当地邮政局(所)办理订阅手续,漏订或订阅合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社订阅。邮局汇款 地址:济南市 108 信箱杂志社 邮编:250031 电子信箱:anameter@126.com

网址: www. cam1992. com

电话:0531 - 85878132, 85878223, 85878278 传真:0531 - 85947355

银行汇款户名: 山东非金属材料研究所 开户行: 济南市工商银行经十一路支行 账号: 1602001229014425546