

漂白废水中 AOC1 测定方法研究*

钱晓荣, 王晓榕, 陈晓宁

(盐城工学院 化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224003)

摘要:采用自制吸附装置测定了漂白废水中的 AOC1。通过对水的吸附次数、吸附时间以及燃烧时间和气体流量等条件试验,建立了本实验方法。方法操作简便,具有较高的准确度和重现性,变异系数和加标回收率分别为 12% 和 75% ~ 105%。

关键词:AOC1; 漂白废水; 吸附装置

中图分类号:X830.2

文献标识码:A

文章编号:1671-5322(2007)02-0063-03

可吸附有机氯化物(AOC1)是人为污染的重要标志之一^[1],用来表征造纸漂白废水中可吸附有机氯化物,发达国家都把 AOC1 列为废水排放标准控制指标。目前国内在对漂白废水处理时,主要注重的指标是 COD、BOD、SS 和色度,而忽视了有机氯的去除率,近年我国广大造纸工作者也意识到了 AOC1 问题的严重性和解决这一问题的迫切性,科研工作者纷纷致力于降低 AOC1 排放新工艺技术的研究开发。由于缺乏必要的检测仪器和适合的分析方法,迄今为止对我国造纸工业漂白废水 AOC1 分析方法的研究报道还比较少^[2],建立一种方便、快速、灵敏度高的分析方法就显得尤为重要。本研究根据实验室现有条件,采用自制吸附装置对 AOC1 的测定方法进行了研究,方法操作简便,具有较高的准确度和重现性。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

离子色谱:型号为 DX500。

燃烧装置:(a)管式炉:可加热至 1 000 ℃,在 500 ~ 1 000 ℃ 范围内任意调节,温控误差小于满量程的 2%。(b)燃烧管:由石英套管、高纯氧化铝舟和样品输入装置三部分组成。

氧气净化装置:1 个内装有 50 mL 2.5% 高锰酸钾溶液与 2 个内装 50 mL 10% 氢氧化钠的气泡

式洗气瓶依次串联。

吸附装置:自制氮气加压吸附装置(图 1)。活性炭吸附柱为长 40 ~ 50 mm,内径 2.0 ~ 3.0 mm 的玻璃管。根据实验需要,我们增加了图中的 2(活性炭柱),即将活性炭柱独立出来,这样以便于活性炭的填充与取出。图中,1 与 2 装置之间用橡皮管连接,防止水样漏出。出口端内径稍细(0.9 ~ 1.0 mm),内装 60 ~ 70 mg 经处理的活性炭,两端塞少许石英棉。样品管为体积 110 ~ 120 mL 的玻璃管。吸附柱入口端与样品管的出口端连接,样品管进气口与氮气瓶相连。靠调节氮气压力控制水流速度。

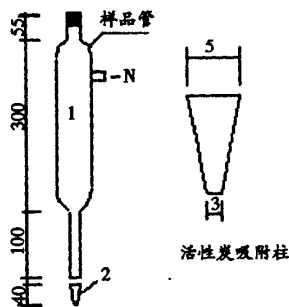


图 1 加压吸附装置简图

Fig. 1 The diagram of pressurized adsorption

* 收稿日期:2006-10-15

作者简介:钱晓荣(1969-),女,黑龙江双鸭山市人,硕士,副教授,主要研究方向为环保分析及水处理。

1.2 试剂和材料

吸附用纯化活性炭,99.9%氧气,2.5%高锰酸钾溶液,10%氢氧化钠溶液,99.99%高纯氮,0.2 mol/L 亚硫酸钠溶液,1 mol/L 硝酸溶液,硝酸钠洗涤液,Na₂CO₃ 离子色谱淋洗液,氯离子标准储备液,0.002 5 mol/L 硼砂吸收液,对氯苯酚校准溶液。

1.3 实验条件

(1) 离子色谱条件:色谱柱型号为 AS-9HC, Dionex 温度补偿电导检测器;淋洗液为 9 mmol 的 Na₂CO₃ 溶液,流速为 1 mL/min,抑制电流为 50 mA。

(2) 吸附条件:二次加压吸附;活性炭孔径在 100~140 目之间,用量 60~70 mg 之间;氮气流速 3 mL/min,燃烧时间 10 min。

1.4 样品的测定

(1) 吸附:填装活性炭柱,取 100 mL 经过预处理的水样,加入 5 mL 硝酸钠储备液,加硝酸调节水样 pH 值小于 2,将水样移入吸附装置的样品管中,加盖密封,调节氮气压力,连续吸附。吸附后用 20 mL 硝酸钠溶液洗去无机氯离子。

(2) 燃烧:调节氧气流速,连接内装 3 mL 硼砂吸收液的气泡式吸收管于燃烧管出口端,用石棉包裹连接处,防止结露,预先给燃烧炉升温,并保持在(950±100)℃。

打开燃烧管样品入口的硅胶塞,用平顶针头将活性炭吸附柱内吸附了样品的湿活性炭全部移入氧化铝舟中,加塞。

将氧化铝舟推入燃烧管预热区(炉口处),停留 2 min,然后慢慢将氧化铝舟推入高温区,3 min 后将其拉出到样品入口。继续吹氧气 3~5 min。

(3) 测定:从燃烧系统上一并取下吸收管和连接管,用吸耳球从吸收管出口端轻轻吹气,使吸收管入口端和连接管中的雾滴进入吸收管中,用离子色谱测定吸收管中的 Cl⁻ 含量。

(4) 全程序空白样品的测定:用去离子水代替样品,按与样品测定相同步骤做全程序空白实验。

(5) 计算和结果表示:水中可吸附有机氯(AOCl)浓度计算如公式(1):

$$C_{(\text{AOCl})} = \frac{(C_u - C_{\text{OCI}}) V_2 D}{V_1} \quad (1)$$

式中:

$C_{(\text{AOCl})}$ —水样中可吸附有机氯(AOCl)的浓

度(mg/L);

C_{Cl} —由标准曲线上查得的样品中 Cl⁻ 的浓度(mg/L);

C_{OCI} —由标准曲线上查得的空白样品中 Cl⁻ 的浓度(mg/L);

V_1 —吸附水样的体积(mL);

V_2 —吸收管中吸收液的总体积(mL);

D —吸附前水样的稀释倍数。

2 结果与讨论

2.1 吸附方法的选择

取 60~70 mg 之间,孔径为 100~140 目的活性炭,在相同的测定条件下,分别用振荡吸附法和加压吸附法,测定各自的精密度和加标回收率。

(1) 吸附回收率的测定

在漂白废水中加入不同浓度的对氯苯酚标准溶液,分别测定漂白废水和加标后废水的 AOCl。结果表明,振荡吸附法回收率在 25%~55% 之间;加压吸附法回收率在 50%~60% 之间。

(2) 精密度的测定

分别用振荡吸附法和加压吸附法,取 2 mg/L 对氯苯酚标准溶液平行测定 6 组,结果表明,振荡吸附法的标准偏差为 0.77,相对标准偏差为 39%,加压吸附法的标准偏差为 0.57,相对标准偏差为 29%。

实验结果表明,加压吸附法的回收率高,重现性好,实验选择加压吸附法测定漂白废水中 AOCl。

2.2 吸附次数的选择

加压吸附中,实验对一次加压吸附和二次加压吸附进行了比较研究,结果表明,在其它条件保持不变的情况下,一次吸附的标准偏差为 0.38,相对标准偏差为 20%,回收率在 55%~60% 之间。二次吸附的标准偏差为 0.28,相对标准偏差为 12%,回收率在 65%~75% 之间。由于二次吸附比一次吸附的效果好,实验选择了二次加压吸附法进行吸附。

2.3 氮气流速的选择

在燃烧时间为 8 min,取 60~70 mg 之间,孔径为 100~140 目的活性炭,采用二次吸附的方法,选择氮气流速分别为 4~8 mL/min 和 2~3 mL/min 之间,测得回收率分别在 30%~55% 之间和 75%~105% 之间。说明当氮气流速为 2~3 mL/min 时,回收率高,故实验选择氮气流速在

3 mL/min。

2.4 燃烧时间的选择

保持氮气流速为 3 mL/min,其他条件不变时,选择燃烧时间分别为 3 ~ 5 min 和 8 ~ 10 min 之间,测得回收率分别在 50% ~ 60% 之间和 75% ~ 105% 之间。当燃烧时间较短时,氧气吹的时间也较短,吹出的卤化氢不能充分的吸收,从而影响了回收率。故实验选择燃烧时间为 10 min。

通过以上条件试验,实验选择氮气流速为 3 mL/min,燃烧时间为 10 min,活性炭用量在 60 ~ 70 mg 之间,孔径为 100 ~ 140 目的条件下,采用二次连续吸附的方法,可以使回收率达到 75% ~ 105%,相对标准偏差小于 12%,方法和标准方法相比较,具有较高的准确度和重现性。

参考文献:

[1] 邝仕均,陈启钊. 我国若干纸厂漂白废水 AOX 含量的测定[J]. 中国造纸,1999,18(5):1-4.
[2] 黄文荣,陈中豪. 若干漂白废水中 AOX 含量的测定[J]. 中国造纸,2003,22(4):4-7.

2.5 实际样品的分析

准确移取造纸漂白水水样 100 mL,按照实验选择确定的实验条件,对样品进行吸附、燃烧和吸收,然后用离子色谱测定。通过标准加入法对样品进行回收试验,结果列于表 1。

表 1 实际样品中含量测定 (n = 3)
Table 1 Determination results of sample

Sample	Determined ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Added ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Found ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recovery (%)
1	2.3	1	3.08	78
2	2.3	2	3.98	84
3	2.3	3	5.45	105
4	2.3	4	5.30	75

Study on the Method of Measuring Aoc1 in Bleaching Effluent

QIAN Xiao - rong, WANG Xiao - rong, CHEN Xiao - ning

(School of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China)

Abstract: AOC1 is measured by self - made adsorption device in bleaching effluent. Through examining the influence of adsorption times, adsorbtion time, flow rate and burning time etc. this method is established. The results show that this method is sensitive, accurate and convenient. The variation coefficient is 12%, and the recovery is 75% ~ 105%.

Keywords: AOC1; bleaching effluent; adsorption device