

文章编号: 1005-8893(2003)02-0022-04

有机染整废水化学需氧量的微波辐照法测定研究^{*}

孙晓娟¹, 王 晋¹, 刘安国², 陈 杰²

(1. 江苏工业学院 环境与安全工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 研究了服装厂有机染整废水化学需氧量的微波辐照法快速测定, 考察了微波功率、辐照时间、温度、压力、酸度及氯离子浓度等因素对 COD_{cr} 测定结果的影响。与标准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 回流法比较, 测定结果用 F 检验法及 t 检验法分别进行检验, 没有发现显著性差异。而本法样品处理时间由 2 h 缩短为 5 min, 大大提高了工作效率。对服装厂有机染整外排废水的水样, 在 300 ~ 1 050 mg/L 质量浓度范围内, 方法的相对偏差在 -5.7% ~ 0.9% 之间, 对 COD_{cr} 值在 300 ~ 500 mg/L 的标准水样方法的相对偏差在 1.0 ~ 2.3% 之间, 测定标准样品时与标准值之间的相对偏差在 1.0 ~ 1.6% 之间, 方法的加标回收率在 108.3% ~ 95.0% 之间。方法操作简便、快速、成本低, 样品测定既不受环境污染也不会对环境造成污染, 适用服装厂大批量的染整废水样品常规控制分析。

关键词: 微波辐照; 有机染整废水; 化学需氧量

中图分类号: X 132 文献标识码: A

服装厂的染整废水, 由于工艺过程中加入了一些染整剂、退浆剂、柔软剂、肥皂水、荧光剂等有机溶剂, 因此, 外排废水中含有有机物质较多, 使 COD_{cr} 增高, 其值经常在 300 ~ 1 000 mg/L 上下波动。由于城市服装厂的废水, 一般排入城镇下水道并进入二级污水处理厂进行生物处理, 因此, 执行“第二类污染物最高允许排放浓度”中的三级标准^[1], 即 COD_{cr} 必须控制在 500 mg/L 以下。为了确保染整废水满足外排的标准, 必须对其所排放污水的 COD 值进行研究并跟踪、控制监测。国家标准采用重铬酸钾加热回流法^[2] 来测定废水中的化学需氧量。该方法具有测定结果准确, 重现性好等优点, 但分析时间冗长, 仅仅加热回流就需要 2 h, 显然不适合该服装厂常规生产中大量控制样品的快速测定。因此, 建立一个快速、简便、可靠的 COD 测定方法十分必要。

微波是一种电磁波, 波长 1 m 至 1 mm, 频率 300 MHz 至 300 GHz, 介于无线电波和红外之间。对于微波的化学反应机理, 目前学术界有两种论

述: ①微波的非热效应^[3,4], ②微波的热效应^[4]。基于微波具有很强的穿透能力, 有非常有效的瞬时深层加热作用, 样品和试剂分子通过对微波能的吸收, 使物质间的反应在很短的时间内完成。因此, 利用微波的热效应机理, 采用微波炉对样品辐照处理, 近年来, 在分析化学方面的应用越来越多(民用微波炉最常用的频率是 2.45 GHz, 波长约 12.5 cm)。如孙晓娟等将微波用于汽油样品中铅的萃取^[5] 和石油化工循环水中磷的测定的样品消解^[6]; 高歧^[7] 将微波消解应用于环境水样的 COD 值测定时的样品消解。本文在综合各种 COD_{cr} 测定方法的基础上, 应用现有的微波设备, 采用微波辐照法对样品加热消解, 对服装厂有机染整废水的 COD_{cr} 测定进行研究。方法的精密度优于 1.3%, 加标回收率为 95.0% ~ 108.3%, 结果令人满意。该方法操作简便、快速、成本低, 而且对环境无污染, 适用于服装厂染整废水大批量样品的控制分析。

* 收稿日期: 2003-05-26

基金项目: 江苏工业学院科技基金资助; 江苏省自然科学基金资助 (BK1999114)

作者简介: 孙晓娟 (1942-), 女, 浙江杭州人, 教授, 主要从事环境保护、环境监测方面的教学和科学研究; 2-本院化学工程系 2001 届毕业生。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

WR-1 微波处理系统 (附有温度和压力测定系统, 北京美诚科贸集团); 聚四氟乙烯生料带 (以下简称生料带, 青岛有机氟塑料厂)。

硫酸银—硫酸试剂、C (1/6K₂Cr₂O₇) = 0.250 0 mol/L 的重铬酸钾标准液、试亚铁灵指示剂溶液、浓度 ≈ 0.10 mol/L 硫酸亚铁铵标准滴定液均按文献 [2] 配制。

COD_{cr} 标准溶液: 将基准邻苯二甲酸氢钾试剂 (上海化学试剂一厂) 在 105 ~ 110 °C 下烘干 2 h, 并于干燥器中冷却后, 分别准确称取 0.255 2 g、0.425 1 g 溶解并定容于 1 L 的容量瓶中, 混匀。即分别为 COD_{cr} 300 mg/L、500 mg/L 的标准溶液, 用时新配。

1.2 样品的采取及其制备

在服装厂的染整废水现场用玻璃采样瓶采集水样, 水样采集后应尽快分析。如果不能立刻分析, 应加入硫酸至 pH < 2, 混匀, 置 4 °C 下保存。但保存时间不多于 5 天, 采集水样体积不得少于 100 mL。

1.3 实验方法

取均匀水样 10.00 mL 于 250 mL 洁净的磨口锥形瓶中, 加入 0.2 g HgSO₄, 摇匀。加入 C (1/6K₂Cr₂O₇) = 0.250 0 mol/L 的重铬酸钾标准溶液 5.00 mL, 再缓缓加入 15.00 mL 的 H₂SO₄—Ag₂SO₄ 溶液, 轻摇, 使之均匀, 用生料带封口 (大约 5~6 层), 置于微波炉内转盘上, 在一定的功率下, 维持沸腾 5 min (自生料带薄膜完全鼓起时开始计时)。取出样品, 冷至室温后, 去掉生料带, 用蒸馏水冲洗生料带内壁所附着的试液于锥形瓶内, 加入 30 mL 蒸馏水, 3 滴试亚铁灵指示剂, 用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液的颜色由黄—蓝绿色—变为红褐色即为终点。同时取 10.00 mL 蒸馏水两份, 按上述条件做空白实验。

2 结果与讨论

2.1 微波辐照条件的优化

2.1.1 不同微波功率和辐照时间对 COD_{cr} 的影响

采用 COD_{cr} 标准样品 (COD_{cr} = 300 mg/L) 在不同的微波功率和辐照时间下, 按 (1.3) 方法处理后, 测定 COD_{cr} 值, 结果分别见表 1、表 2。

表 1 不同微波功率对 COD_{cr} 的影响

功率 / %	30	50	80	100
测得 COD _{cr} / (mg/L)	171	210	280	298

表 2 不同微波辐照时间对 COD_{cr} 的影响

时间 / min	2	3	4	5	6
测得 COD _{cr} / (mg/L)	212	243	277	298	287

由表 1、表 2 可见, 随着微波功率和辐照时间增加, COD_{cr} 也增加, 当微波功率为 100% 时、辐照时间为 5 min 时, COD_{cr} 接近理论值, 故功率选 100% 档, 微波辐照时间选定为 5 min。

2.1.2 酸用量及 Cl⁻ 浓度对 COD_{cr} 的影响

采用 COD_{cr} 标准样品 (COD_{cr} = 300 mg/L) 在不同的 H₂SO₄—Ag₂SO₄ 用量及 Cl⁻ 浓度下, 按 (1.3) 方法处理后, 测定 COD_{cr} 值, 结果分别见表 3、表 4。

表 3 酸用量对 COD_{cr} 的影响 (P = 100%, t = 5 min)

用量 / mL	3	5	10	15	20
测得 COD _{cr} / (mg/L)	246	271	286	299	323

表 4 不同 Cl⁻ 加入量对 COD_{cr} 的影响 (P = 100%, t = 5 min)

Cl ⁻ 加入量 / (mg/L)	1 600	1 800	2 000	2 200	2 500
测得 COD _{cr} / (mg/L)	291	302	292	306	338

由表 3 可见, H₂SO₄—Ag₂SO₄ 用量为 15 mL 时, COD_{cr} 值接近理论值 (这与标准方法是一致的)。因为酸度太低, 反应不完全; 酸度太高, 重铬酸钾会在高温下发生分解, 而导致测得值偏高。故其用量取 15 mL。

Cl⁻ 浓度对 COD_{cr} 测定有很大影响, 受到分析界的关注^[8], 由表 4 可以看出, 采用本方法, 当 Cl⁻ 的加入量小于、等于 2 200 mg/L 时, 对 COD_{cr} 值的测定没有明显的干扰 (一般情况下, 染整废水中氯离子浓度远小于此值, 因此对测定无影响)。

2.1.3 微波腔内温度和压力考察

将样品于功率 100%, 进行微波消解 5 min 后, 由微波系统的温度系统测出溶液温度在 155 ~ 165 °C 之间, 由克拉柏龙方程得出, 密闭容器内的压力高于 101.3 kPa。由于微波是由内而外的均匀深层加热, 微波能被物质吸收的程度可用物质的介质损耗角正切 tg δ 来表示, 物质吸收微波能的能力随 tg δ 增大而增大。而一般情况下, 随温度上升,

大多数有机液体 $t_g \delta$ 增大^[8]。所以密闭容器中的高温高压, 使有机样品溶液吸收的微波能迅速增加, 从而使样品的消解能快速高效进行, 这正是本法测定 COD_{Cr} 值的优点。

2.2 方法精密度试验

分别取 300 mg/L 的 COD_{Cr} 标准溶液 10.00 mL 和适量染整废水样用微波辐照法进行 COD_{Cr} 测定。结果见表 5。

表 5 方法的精密度试验 ($n=8$) mg/L

样品	单次测得 COD_{Cr} 值	平均值	标准偏差	相对标准偏差
COD_{Cr}	293, 295, 295, 301,	297	3.22	1.08%
300 mg/L 标样	295, 297, 299, 302			
服装厂染整	598, 601, 596, 589,	600	7.98	1.33%
废水样	605, 594, 607, 614			

由表 5 可见, 本法测定标准样品和废水样的精密度均优于 1.33%。

2.3 准确度试验

本方法从以下 3 个方面考察方法的准确度: ①用本法测定 COD_{Cr} 值为 300 mg/L 和 500 mg/L 标准水样将测定值与标准值比较; ②用本法测定的结果与标准方法测定的结果进行比较; ③样品加标回收率试验。结果分别见表 6、表 7、表 8。

表 6 用微波消解法测定 COD_{Cr} 标准样品 ($n=6\sim 8$) mg/L

样品	单次测得值	平均值	相对偏差
COD 标样	293, 295, 295, 300,	297	1.0%
300 mg/L	295, 296, 299, 302		
COD 标样	490, 495, 488, 489,	492	1.6%
500 mg/L	496, 491, 493, 491		

表 7 本法测定结果与标准方法测定的进行比较 ($n=6\sim 8$) mg/L

样品	微波辐照方法	标准方法	相对偏差
COD 标样 300 mg/L	297	304	2.3%
COD 标样 500 mg/L	492	497	1.0%

表 8 样品加标回收率试验

加入量/mg	测得值/mg	回收率, %
0.60	0.65	108.3
0.90	0.89	98.9
1.20	1.14	95.0

2.4 实际染整废水样品测定

对常州某服装厂不同时间段的 7 个染整废水样品, 分别用微波辐照方法测定其 COD_{Cr} 值并与标准方法测得值进行比较, 结果见表 9。

由表 9 可见, 微波消解法与 2 h 回流标准方法所得的 COD_{Cr} 结果的相对偏差在 -5.7% ~ 0.9% 之间。

表 9 实际水样 COD_{Cr} 的测定结果 mg/L

样品编号	测定方法	单次测得值	平均值 ¹⁾	相对偏差
1	微波方法	328, 323, 330, 321	326±7	5.7%
	标准方法	349, 350, 340, 341	345±8	
2	微波方法	507, 513, 505, 516	511±8	4.9%
	标准方法	532, 540, 543, 534	537±8	
3	微波方法	899, 903, 905, 898	901±5	4.1%
	标准方法	943, 938, 935, 941	939±6	
4	微波方法	1 037, 1 027, 1 031, 1 033	1 032±7	1.6%
	标准方法	1 046, 1 053, 1 056, 1 048	1 049±7	
5	微波方法	635, 630, 634, 628	632±5	2.6%
	标准方法	650, 645, 646, 652	648±5	
6	微波方法	551, 547, 552, 549	549±4	4.1%
	标准方法	570, 576, 572, 574	573±4	
7	微波方法	690, 683, 695, 700	692±12	0.9%
	标准方法	688, 682, 693, 687	686±7	

1) 置信区间为 95%^[9]。

将测定结果以 F—检验法及 t—检验法检验^[9], 均没有显著性差异。由此可以看出, 该方法的精密度及准确度均较为满意, 本法可用来代替标准方法对服装厂染整外排废水进行 COD_{Cr} 值的控制分析, 并进行跟踪监测。

3 结 论

(1) 本方法在 COD_{Cr} 标准方法的基础上对 COD 测定前, 样品的消解方法进行了改进。具有操作简便、快速、试剂用量少, 对环境污染小的优点, 适用于服装厂有机染整外排废水中 COD_{Cr} 值在 300~1 050 mg/L 浓度范围内的常规分析。与 COD_{Cr} 标准方法相比具有很好的准确性和重现性, 对服装厂有机染整外排废水的水样, 在 300~1 050 mg/L 浓度范围内, 方法的相对偏差在 -5.7% ~ 0.9% 之间, 对 COD_{Cr} 值在 300~500 mg/L 的标准水样方法的相对偏差在 1.0% ~ 2.3% 之间, 测定标准样品与标准值之间的相对偏差在 1.0~1.6% 之间, 方法的加标回收率在 108.3% ~ 95.0% 之间。

(2) 本方法采用硫酸——硫酸银介质、重铬酸钾反应体系 (与标准方法相同), 在密闭容器中微波辐照的最佳条件为: 时间为 5 min, 温度在 155~165 °C 之间, 功率为 100%。适用于氯离子浓度不高于 2 200 mg/L 的水样。

参考文献:

[1] GB8978—1996. 污水综合排放标准 [S].

- [2] GB 11914—1989, 水质化学需氧量的测定—重铬酸钾法 [S]
- [3] 孙晓娟, 苏跃增, 金凤明. 微波化学非热效应探讨 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2000, 12 (3): 42—45.
- [4] 金钦汉. 微波化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1999. 151—154.
- [5] Sun Xiaojuan, Zhang Zhihong, Gan Xue. The Determination of Lead in Gasoline by a Hyphenation Technology of Microwave Extraction and AAS. The proceedings of 5th Asian Conference on Analytical Sciences [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1995, 20 (Supplement): 84.
- [6] 孙晓娟, 苏跃增, 金凤明, 等. 微波消解—分光光度法测定石油化工循环水中总磷 [J]. 分析化学, 2001, (9): 1113.
- [7] 高歧. 微波消解测定环境水样中化学需氧量的研究 [J]. 分析实验室, 1995, 14 (6): 60—63.
- [8] Vaidya Bikas, Watson Steve W. Reduction of Chloride Ion in Chemical Oxygen Demand Determinations Using Bismuth-based Adsorbents [J]. Anal Chem Acta, 1997, 357 (12): 167—175.
- [9] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1995. 301—303.

Study on Determination Method for COD_{cr} in Organic Coloring Reagent Wastewater for Dyeing and Trimming Cloth by Microwave Radiation

SUN Xiao—juan¹, WANG Jing¹, LIU An—guo², CHEN Jie²

(1. Department of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: A new method for the measuring quickly of COD_{cr} in organic coloring reagent wastewater for dyeing and trimming cloth was studied by microwave radiation under pressure in a closed vessel in this paper. The power, radiation time, temperature, pressure of microwave, acidity of sample solution, and so on were optimized when the microwave radiation was used. The biggest allowable value of the concentration of Cl⁻ was examined. Seven samples of organic coloring reagent wastewater for dyeing and trimming cloth at difference time range were determined and compared with the results obtained by the standard method. The radiation time was reduced to 5 min from 2 hour using this method. There was no significant difference according to F—test and T—test. The precision of this method was better than 1.3% and the recoveries were from 95.0% to 108.3%. The results were satisfactory. The advantages of this method were simple, time and labor saving and low cost. In addition, it did not pollute environment, and was appropriate for batch analysis and easy to popularize, etc..

Key words: chemical oxygen demand (COD_{cr}); microwave radiation; wastewater of making and dyeing cloth