

改性活性炭在高色度废水六价铬测定中的应用

陈秀梅, 邱燕, 胡晓玲

(南通市环境监测中心站, 江苏 南通 226006)

摘要:通过研究双氧水改性活性炭对染料的吸附能力可知, pH 值为 8.5 ~ 10.5 时, 改性活性炭可很好地去除色度且不影响六价铬的测定。在测定六价铬时, 活性炭用量与废水色度之间呈指数正相关, 其工作曲线可用标准曲线代替并满足质控要求。

关键词:六价铬; 印染废水; 分光光度法; 改性活性炭; 脱色处理

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1674 - 6732(2015)02 - 0032 - 03

Application of Modified Active Carbon for Determination of Chromium VI in Color-rich Industrial Effluent

CHEN Xiu-mei, QIU Yan, HU Xiao-ling

(Nantong Environmental Monitoring Center, Nantong, Jiangsu 226006, China)

Abstract: According to the investigation on the adsorbability of H_2O_2 modified active carbon, the results show that in the alkaline condition (pH between 8.5 and 10.5), decolorization using the modified active carbon is effective and does not influence the measurement of chromium VI. The amount of active carbon needed for decolorization is exponential to the color intensity of the effluent, whose working curve can be replaced by standard calibration and meet the requirement of quality control.

Key words: Chromium VI; Dye industrial effluent; Spectrophotometry; Modified active carbon; Decolorization

环境监测中六价铬的测定是采用《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB/T 7467 - 1987)。然而印染废水色度较大, 尤其是当废水呈紫色时, 则无法用分光光度法测定, 需要进行前处理, 去除色度。此法采用氢氧化锌悬浊液脱色, 虽然有一定的效果, 但用时较多且易产生误差。

活性炭比表面积大, 吸附能力强且经济易得, 是最佳吸附材料之一^[1]。活性炭去除色度的研究多集中于水处理^[2], 针对印染废水中六价铬测定的脱色前处理过程尚无系统的研究。有研究表明, 双氧水改性活性炭能提高其对染料的吸附能力, 特别是紫色染料^[2]。因此, 集中探讨双氧水改性活性炭去除色度的能力、活性炭用量与印染废水色度的关系以及对高色度废水前处理的实验条件。

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: T6 型可见光分光光度计: 北京普析通用仪器有限责任公司; 多头磁力加热搅拌器: 常州国

华电器有限公司; PHB-4 便携式 pH 计: 上海精密科学仪器有限公司。

试剂: 硫酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 磷酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 二苯碳酰二肼, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 显色剂: 称取二苯碳酰二肼 0.2 g, 溶于 50 mL 丙酮中, 加水稀释至 100 mL, 摇匀, 冰箱中保存; 六价铬标准: 500 mg/L, 国家环境保护总局标准; 双氧水: 优级纯, 国药集团化学试剂有限公司; 活性炭粉末: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 氢氧化钠 (颗粒状): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 印染废水系南通地区印染企业废水。

1.2 试验方法

1.2.1 改性活性炭的制备

取活性炭 10 g 于反应器中, 加双氧水 50 mL, 100 °C 恒温水浴处理一段时间后样品经纯水洗涤

收稿日期: 2014 - 12 - 09; 修订日期: 2014 - 12 - 18

作者简介: 陈秀梅 (1982—), 女, 工程师, 硕士, 主要从事环境分析工作。

过滤,于烘箱中 120 °C 干燥 5 h,得改性活性炭。

1.2.2 活性炭脱色

取 50 mL 某色度印染废水,加入定量活性炭,25 °C 下于磁力搅拌器上搅拌吸附若干时间,过滤。

1.2.3 六价铬的测定

取适量滤液,稀释至 50 mL,加入(1+1)硫酸溶液和(1+1)磷酸溶液各 0.5 mL;摇匀后加入 2 mL 显色剂,摇匀;5~10 min 后,用 30 mm 比色皿于 540 nm 波长处测定。

2 结果讨论

2.1 活性炭改性前后吸附染料的效果

取 0.10 g 活性炭加入色度为 100、200、300、400、500 的 50 mL 印染废水中,吸附时间为 1 h,结果见图 1。取用相同量、吸附时间相同的情况下,活性炭改性后吸附能力明显提高,尤其是当色度较高时,有明显差异。

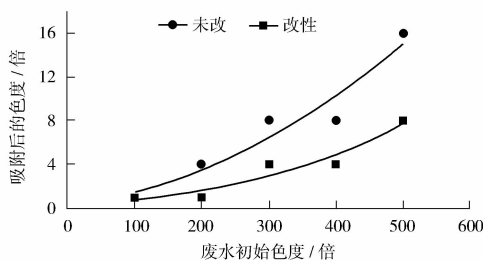


图 1 活性炭改性前后对色度去除的效率

2.2 改性活性炭用量

取不同量改性活性炭加到不同色度的 50 mL 印染废水中,达到吸附平衡停止试验,过滤,用倍数法^[3]测定滤液色度,结果见表 1。

表 1 不同活性炭用量对废水吸附平衡后的色度

活性炭用量 m_{AC}/g	染料初始色度 $C_0/倍$	吸附后的色度 $C/倍$
0.05	500	32
0.10		8
0.15		2
0.25		1
0.05	400	50
0.10		8
0.15		4
0.25		1
0.01	200	100
0.03		32
0.10		1
0.15		1

当废水取用量及其他实验条件相同时,活性炭用量与印染废水色度 C_0 具有正相关性,通过 $\ln(C \times C_0)$ 和 $\ln(\text{吸附量}/\text{活性炭用量})$ 的线性关系(图 2)可知,其中 C 为吸附后的色度,当吸附完全时,吸附量以印染废水原色度表示,印染废水色度 C_0 与活性炭用量 m_{AC} 的关系为: $\ln m_{AC} = 0.615 \ln C_0 + \ln V - 2.2591$,式中 V ——废水体积, L。

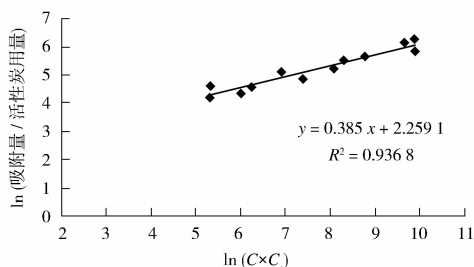


图 2 活性炭用量与废水色度的关系

2.3 pH 值的影响

印染废水色度、改性活性炭用量及其他实验条件相同,选取 pH 值为 7.0~8.0、8.5~9.5、9.5~10.5、11.0~12.0 进行试验^[4-6],活性炭定量为 0.20 g,吸附结果见表 2。由表 2 可见,在 pH 值 < 8.0 时,活性炭对六价铬是有吸附的;当 pH 值 > 8.5 时,活性炭对六价铬几乎不吸附;当 pH 值 > 11.0 时,活性炭脱色效果下降。因此,在采用活性炭进行前处理时,pH 值应该调至 8.5~11.0。

表 2 不同 pH 值对六价铬测定的影响

$\rho(\text{样品})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	溶液 pH 值	$\rho(\text{吸附后的六价铬})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对误差/%
10.0	7.0~8.0	4.22	57.8
	8.5~9.5	9.58	4.2
	9.5~10.5	9.62	3.8
	11.0~12.0	9.58	4.2

2.4 工作曲线与标准曲线

将 0.20 g 改性活性炭,加到适量 1.00 mg/L 铬标准溶液中,搅拌 10 min,过滤,取用 0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL 滤液,进行工作曲线的绘制,同时取相同体积的铬标准溶液进行标准曲线绘制。在 0.02~0.20 mg/L 范围内线性良好($r = 0.9991 \sim 0.9997$),工作曲线斜率与标准曲线斜率结果见表 3。对其进行 t 检验,当 $\alpha = 0.05$ 时, $t = 0.36 < t_{0.05(5)} = 2.571$,工作曲线与标准曲线

无显著性差异, 实验中可直接使用标准曲线^[7-8]。

表3 工作曲线与标准曲线斜率

序号	测定方法	标准曲线的斜率/ x_i	工作曲线的斜率/ y_i
1	二苯碳酰二肼分光光度法	0.045 9	0.045 9
2		0.045 9	0.046 3
3		0.046 1	0.046 0
4		0.046 0	0.046 5
5		0.046 2	0.046 1
6		0.046 2	0.045 8

2.5 方法的精密度和检出限

分别对7份空白、7份样品按上述试验方法加入改性活性炭, 过滤, 进行六价铬测定, 见表4。用 $3.14 \times S_{0.99(6)}$ 计算得到检出限为0.003 mg/L, 相对标准偏差($n=7$)为4.4%。

表4 样品分析结果

ρ (样品)/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	标准偏差/%	相对标准 偏差/%
0.208	0.202	0.009	4.4
0.202			
0.214			
0.190			
0.208			
0.195			
0.202			

2.6 样品分析结果

采集不同色度的印染废水(平行样6份), 按照色度和废水取用量加入适量改性活性炭脱色, 然后测定六价铬, 并在样品中加入六价铬标准溶液进行加标回收率的测定, 水样分析结果见表5。

表5 样品分析结果

样品	色度/倍	测定值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	标准偏差 $S_i/\%$	相对标准偏差 RSD/%	加入量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标后测定值 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
A	500	0.316	0.312	0.002	0.7	0.500	0.797	96.0
		0.312						
		0.310						
		0.310						
		0.314						
B	200	0.312	0.084	0.000	0.5	0.100	0.190	106
		0.084						
		0.084						
		0.084						
		0.083						
		0.084						

3 结语

改性活性炭对高色度废水中六价铬测定结果表明, 双氧水改性活性炭吸附能力好, pH 值为8.5~11.0的条件下, 改性活性炭能很好的去除色度, 同时不影响六价铬的测定。活性炭用量与废水色度之间呈指数正相关。在测定六价铬时, 改性活性炭处理废水的工作曲线可以用标准曲线来代替, 且精密度和准确度都符合质控要求。

[参考文献]

[1] 周峰. 活性炭对印染废水中碱性紫的吸附作用[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2006, 26(3): 304-306.
[2] 张艳霞, 季晓彤, 张朝红, 等. 过氧化氢溶液改性活性炭催化微波照射降解结晶紫的研究[J]. 染料与染色, 2011, 48(4): 47-51.

[3] 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: 91-92.
[4] 汤克勇, 张见立, 等. pH对活性炭吸附染料能力的影响[J]. 中国皮革, 2007, 36(1): 7-10.
[5] 王艳丽, 周阳. 活性炭吸附-毛细管柱气相色谱法测定大气中吡啶[J]. 环境监测与预警, 2012, 4(3): 21-23.
[6] MOHANTY K. Removal of chromium(VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride[J]. Chemical Engineering Science, 2005: 3049-3059.
[7] 金筱青. 标准曲线与工作曲线在不同分析方法中的使用[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(4): 45.
[8] 王松桂. 概率论与数理统计[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2006: 206-280.
[9] 环境保护部. HJ168-2010 环境监测 分析方法标准制修订导则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.