

关于工业废水中甲醛含量测定的探讨

吴娜

640322198410011723

【摘要】工业废水中甲醛含量的测定采用环境标准 HJ 601-2011 乙酰丙酮分光光度法, 此法上限为 3.2mg/L, 可以用来测定稀释后的水样中的甲醛。在实际生产过程中, 会遇到加入乙酰丙酮发生显色反应后出现褪色的情况, 与国标 HJ 601-2011 乙酰丙酮分光光度法中描述的显色后的黄色络合物吸光度保持 3 小时内基本不变的原理相矛盾, 为此, 需要探讨这类工业废水在甲醛含量测定时的干扰因素。

【关键词】乙酰丙酮分光光度法; 稀释; 褪色; 吸光度; 干扰因素

引言

甲醛在过量铵盐存在下, 与乙酰丙酮生成黄色的化合物, 该有色物质在 414nm 波长处有最大吸收。对于一类工业废水中甲醛含量的分析实验中, 发现加入显色剂后溶液有明显的褪色现象, 生成黄色物质的吸光度不能保持稳定同时伴有气体生成, 造成比色失败, 无法准确定量。根据实验过程中观察到的褪色伴随气体生成的现象, 推断可能存在的干扰离子及其影响。

1 实验部分

1.1 方法原理

移取适量水样, 首先以酚酞为指示剂, 用盐酸标准滴定溶液滴定, 终点为 pH=8.3 时, 可认为近似等于水样中存在的几乎所有的氢氧根和二分之一的碳酸盐已被滴定, 继续用甲基橙为指示剂, 用盐酸标准溶液滴定, 终点为 pH=4.5 时, 可认为近似等于氢离子和碳酸氢根离子的等当点, 以此测定水样的总碱度。

1.2 仪器和试剂

1.2.1 仪器: 分光光度计 (DR2800)、酸式滴定管、锥形瓶、具塞比色管;

1.2.2 试剂: 盐酸标准滴定溶液、酚酞指示剂、甲基橙指示剂。

1.3 采样及预处理

样品为从工艺生产装置正规取样点采得, 用洁净的专用采样瓶反复置换样品 (至少三次) 后在化验室分析备用。无色且不浑浊的水样, 可直接测定。

1.4 实验方法

实验一: 将实验样品采回后, 分别取 50.00 毫升该样品于三只 250 毫升洁净的锥形瓶中, 加入 (0.1 ± 0.02) 毫升酚酞指示剂, 用 0.1mol/L 盐酸标液滴定, 使粉红色

变为无色为终点, 记录消耗体积 V1。保留此溶液, 继续滴加 (0.1 ± 0.02) 毫升溴甲酚绿 - 甲基红指示剂, 用 0.1mol/L 盐酸标液滴定, 使绿色变为暗红色, 放至电炉上煮沸两分钟后, 取下, 冷却至室温后继续用盐酸标液滴至暗红色为终点, 记录总消耗体积 V2。用下面的公式计算酚酞碱和总碱。

实验二: 将实验样品采回后, 分别取 50.00 毫升该样品于三只 250 毫升洁净的锥形瓶中, 加入 (0.1 ± 0.02) 毫升酚酞指示剂, 用 0.1mol/L 盐酸标液滴定, 使粉红色变为无色为终点, 记录消耗体积 V1。保留此溶液, 继续滴加 (0.1 ± 0.02) 甲基橙指示剂, 用 0.1mol/L 盐酸标液滴定, 使橙黄色变为橙红色为终点, 记录总消耗体积 V2。计算碱的成分和含量。

2 结果与讨论

2.1 实验现象描述

现象一: 加入溴甲酚绿 - 甲基红指示剂滴定至暗红色后煮沸 2min, 冷却后用盐酸标液再次滴定时, 几乎不出现暗红色, 即达不到终点, 此时再滴加一滴溴甲酚绿 - 甲基红指示剂, 溶液颜色立即呈现明显的暗红色, 显示终点已到达并过量滴定。

酚酞碱滴定完后, 加入甲基橙指示剂, 用盐酸标准滴定溶液滴定时, 橙黄色逐渐变浅, 且始终保持呈橙黄色, 一直未出现橙红色, 即达不到终点, 此时再滴加一滴甲基橙, 溶液颜色立即呈现明显的橙红色, 显示终点已到达并过量滴定。

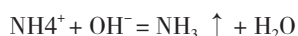
2.2 实验结果记录

样品体积 mL	50.00	50.00	50.00
C _{HCl} (mol/L)	0.0999		

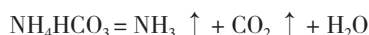
V1(mL)	0.55	0.53	0.55
V2(mL)	4.15	4.12	4.13
成分	CO ₃ ²⁻ 、HCO ₃ ⁻		
成分 1: CO ₃ ²⁻ (g/L)	0.132	0.127	0.132
成分 2: HCO ₃ ⁻ (g/L)	0.439	0.438	0.436

2.3 结论探讨

通过这个实验,可以很好地说明试验样品中确实存在诸如氢氧根、碳酸盐、碳酸氢盐等等碱性物质。乙酰丙酮溶液中的大量铵根离子与样品中的氢氧根离子发生如下化学反应:



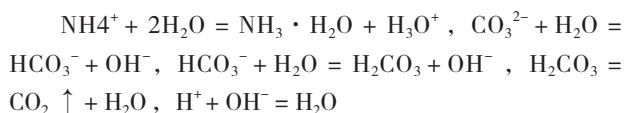
样品中的碳酸氢根与铵根离子结合,在高温下发生如下分解反应:



样品在用硫酸溶液调 pH 时,发生如下化学反应:



在稀释的情况下,还应考虑水解反应的发生:



这也可以很好地说明本文第一部分测定样品中甲醛含量时试验样品稀释后退色更加显著以及比色管口瓶塞处不断有气泡产生的现象。

3 结论

通过整个实验过程的分析与探索,发现了两个问题,一,通过对该工业废水试样中总碱、酚酞碱的测定,确定该废水中存在氢氧根、碳酸根、碳酸氢根等碱性物质,这些碱类物质可与乙酰丙酮溶液中的大量铵根离子发生化学反应,生成氨、二氧化碳气体,是甲醛与乙酰丙酮的显色反应无法顺利进行的一个重要影响因素。二,通过主反应(甲醛与乙酰丙酮的显色反应)在实验之初出现明显的显色,证明确实生成黄色的络合物,而该黄色物质在 15min 内消退,甚至在 2 小时内完全褪色,以及加入甲基橙指示剂、溴甲酚绿甲基红指示剂后一段时间内无法滴定至“终点”的现象,说明终点早已到达,怀疑试验样品中还含有其它复杂有机类物质,该物质可使黄色、橙黄色有机物显著脱色。总体来说,该工业废水中含有的碱类物质以及复杂有机物质使甲醛与乙酰丙酮溶液的显色反应受到较大影响,从而发生褪色现象。工艺生产中,需要综合考虑工艺情况来做以后的探究。

【参考文献】

- [1] 中华人民共和国国家环境保护标准 HJ 601-2011 水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法.
- [2] 中华人民共和国国家标准 GB/T 15451-2006 工业循环冷却水 总碱及酚酞碱度的测定.