

分析与监测

化学絮凝-分光光度法用于焦化废水中氰化物的检测

李红岩¹, 郑蓓¹, 李春甫¹, 陈星^{1,2}, 高迎新^{1,3}, 郑佳乐¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心 饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 2. 合肥工业大学 工业装备与技术研究院, 安徽 合肥 230009; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 建立了化学絮凝-分光光度法分析焦化废水中氰化物的新型技术, 与传统蒸馏-分光光度法相比, 简化了操作步骤, 提高了检测灵敏度。方法验证结果表明, 絮凝剂硫酸亚铁(FS)和聚合硫酸铁(PFS)复合投加可以使焦化废水中氰化物检测相对误差达到1%以内; 对9个模拟水样进行检测的精密密度结果为0.56%~0.98%, 准确度为0.97%~2.01%, 加标回收率为82.87%~99.56%; 对实际水样的检测加标回收率为98.6%, 均达到了分析化学要求。

关键词: 焦化废水; 氰化物分光光度法; 化学絮凝

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2020)06-0118-05

Determination of Cyanide in Coking Wastewater by Chemical Flocculation and Spectrophotometry

LI Hong-yan¹, ZHENG Bei¹, LI Chun-fu¹, CHEN Xing^{1,2}, GAO Ying-xin^{1,3},
ZHENG Jia-le¹

(1. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Institute of Industrial Equipment and Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A new detection technique for cyanide in coking wastewater by chemical flocculation and spectrophotometry was established. The operation steps were simplified and the detection sensitivity was improved compared with traditional distillation-spectrophotometry. The results of method verification showed that the compound addition of ferrous sulfate(FS) and polymerized ferrous sulfate (PFS) which were flocculants could make the relative error of cyanide in the coking wastewater be within 1%; the precision results of the 9 simulated water samples be 0.56% - 0.98%, the accuracy be 0.97% - 2.01%, and the standard-added recovery rate be 82.87% - 99.56%; the standard-added recovery rate of the samples tested for the actual water samples be 98.6%, all of which could reach the analytical chemistry requirements.

Key words: coking wastewater; cyanide spectrophotometry; chemical flocculation

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07201005-001)
通信作者: 李红岩 E-mail: hyli@rcees.ac.cn

焦化废水是在煤制焦炭、煤气净化和焦化产品回收过程中产生的大量高浓度废水,具有污染物种类繁多、成分复杂、含有大量的难降解物、废水毒性强、色度高等特点。在其众多污染物成分中氰化物是主要无机污染物,浓度可高达10~100 mg/L,焦化废水处理厂出水中氰化物浓度也很难低于0.2 mg/L^[1]。氰化物中除少数稳定的复盐外,大多有剧毒,氰是对自然及人类危害最严重的污染物之一,150~300 mg KCN就会对人致死,在水中CN⁻质量浓度达0.3~0.5 mg/L时即可使鱼致死^[2]。由此,《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)对焦化废水中氰化物含量进行了限定。目前相关监测技术日趋成熟,水样直接蒸馏是富集氰化物的主要前处理技术,分光光度法是主要分析方法^[3~8]。该方法广泛适用于地表水、地下水、生活饮用水、工业废水等的检测,但存在操作步骤繁琐、配制试剂工作量大、检出能力差等问题,专门针对焦化废水复杂水质特点进行监测的技术手段尚属空白。

硫酸亚铁(FS)是一种絮凝剂,在焦化废水处理工艺中常被用于氰化物的去除,其机理是Fe²⁺和水中的CN⁻发生反应,生成亚铁氰化物[Fe(CN)₆⁴⁻]絮团,通过沉淀实现分离去除,但该过程的产物不稳定,易分解再次释放CN⁻^[9~11]。聚合硫酸铁(PFS)是一种碱式硫酸铁的聚合物,它是在硫酸亚铁的网络结构中插入羟基的碱式硫酸亚铁的一种新型高分子无机絮凝剂,主要通过表面吸附、网捕卷扫等手段形成絮团,通过沉淀分离去除氰化物,该方法焦化废水深度处理常用技术^[12]。由于絮凝剂本身具有从焦化废水复杂基体中富集氰化物的作用,为此笔者利用此原理,将絮体进行抽滤-蒸馏,结合显色反应建立了化学絮凝-分光光度法测定焦化废水中氰化物的新型分析技术。该方法通过絮凝和沉淀手段在焦化废水中固定和富集氰化物,通过自制气液分离的蒸馏装置快速从絮体中获得待测氰化物,提高了检测的灵敏度和准确度,简化了前处理步骤,由于絮凝剂和氰化物发生高效物理和化学反应,使得水中部分阴离子和硫化物以及油脂等不造成检测干扰,该方法适用于焦化废水及生化出水中氰化物定量分析。

1 实验材料与方法

1.1 试剂和仪器设备

硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O)、浓硫酸、氢氧化钠、

巴比妥酸、异烟酸、氯胺T均为分析纯,购置于国药集团;聚合硫酸铁由唐山中科格润环境技术有限公司提供,实验中所用水如无特殊说明,均为去离子水;CN⁻标准溶液(50 mg/L)购置于中国计量科学研究院。

紫外可见分光光度计(日立 HU3000);光电子能谱仪(ThermoFisher ESCALAB 250Xi);自制加热蒸馏装置。

1.2 实验方法

1.2.1 化学絮凝条件优化

配制氰化物浓度为10 mg/L的模拟水样100 mL,分为三组,每组依次加入FS 400 mg/L、PFS 400 mg/L、PFS(400 mg/L)+FS(100 mg/L),置于磁力搅拌器,转速为200 r/min。反应30 min后抽滤,将滤膜放在自制加热蒸馏装置中(见图1),加入50 mL超纯水和0.75 mL氢氧化钠溶液(1 g/L)。在收集瓶滤嘴处装好疏水性滤膜,然后在收集瓶内定量加入25 mL氢氧化钠溶液(1 g/L),设置炉温为150℃,时间为90 min,真空压力为35 kPa。从收集瓶中吸取10 mL吸收液,分别加入3 mL磷酸二氢钾(136 g/L)、0.25 mL氯胺T(10 g/L)混匀,静置2 min,加入5 mL异烟酸-巴比妥酸,在600 nm处测定吸光度。

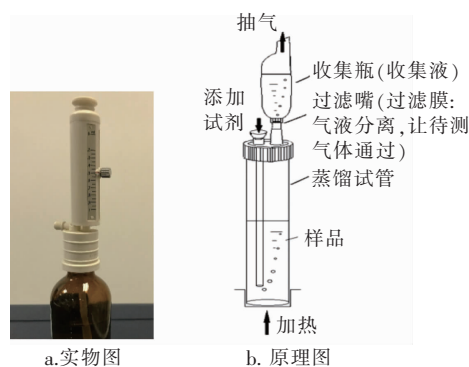


图1 自制加热蒸馏装置

Fig. 1 Self-made heating and distilling device

1.2.2 精密度、准确度和回收率验证

参照焦化废水中氰化物的含量,用标准溶液配制9个模拟水样,浓度分别为0.1、0.5、1、5、10、20、30、40、50 mg/L,采用化学絮凝-分光光度法对水样中氰化物浓度进行测试,计算测试值与真值的相对误差;采用化学絮凝-分光光度法对9个模拟水样中氰化物浓度进行测试,每个水样测定5次,计算相对标准偏差;根据化学絮凝-分光光度法对水样中

氰化物浓度的检测结果,向9个模拟水样中加入一定量的标准物质进行加标回收实验。

1.2.3 检出限和定量限验证

标准溶液浓度范围为0.1~1 mg/L,空白测定7次,检出限(LOD)定义为与空白样品统计不同的最低浓度水平($LOD = 3 SD/m$; m 为标准曲线的斜率,SD为单个空白样品测定的标准偏差),对应99%的置信水平。同样,定量限(LOQ)定义为 $LOD = 10 SD/m$ 。

1.2.4 实际水样验证

选取某焦化厂焦化废水生物处理出水,采用化学絮凝-分光光度法进行氰化物测定,以样品的加标回收率进行验证。

2 结果与讨论

2.1 化学絮凝条件优化

化学絮凝条件中对目标物质捕获效果影响较大的是药剂投加方式,分为单独投加和复合投加两种模式,FS和PFS对氰化物的絮凝机理不同。不同絮凝体系对氰化物检测影响见图2。可见,单独投加对氰化物的测试结果均不理想,相对误差分别为86.5%和73.3%,而复合投加后测试结果相对误差仅为1.10%。

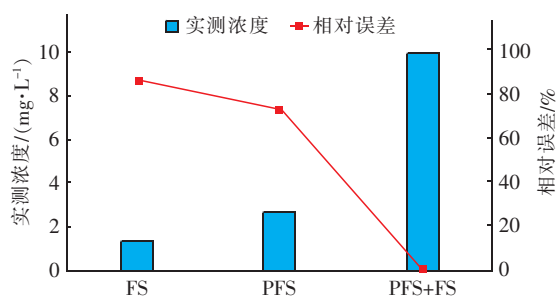


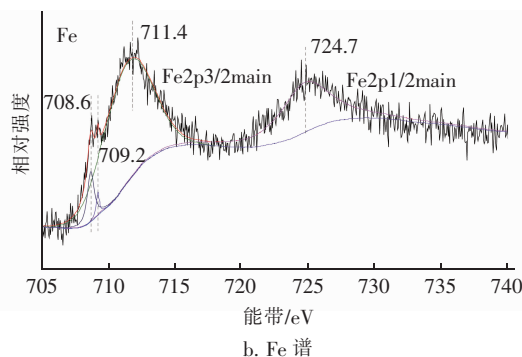
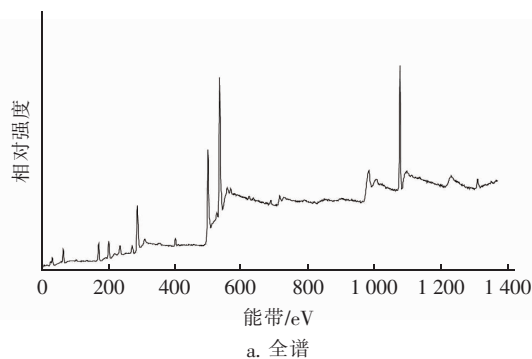
图2 不同絮凝体系对氰化物检测影响

Fig.2 Effect of different flocculants on cyanide detection

为了进一步明确机理,对滤膜上富集的絮体进行了光电子能谱仪(XPS)表征。XPS主要用于确定样品表面元素价态以及化学状态等信息。XPS可以确定金属在金属络合物中的氧化还原状态及其比例。

FS和PFS复合与氰化物形成的絮体XPS数据如图3所示。对Fe元素结果分峰拟合,711.4 eV和724.7 eV分别为Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}的能量带,归属于Fe³⁺。选取Fe 2p_{3/2}解析,711.4 eV是PFS中铁水解后形成氢氧化物的峰;而708.6 eV和

709.2 eV 分别是 $Fe(CN)_6^{4-}$ 和 $Fe(CN)_6^{3-}$,并间接表明Fe²⁺的存在。通过对絮体N1s结果拟合分析,结果表明共有3个峰,397.8、399.9和401.8 eV,可以确认铁氰化物的存在^[13],397.8 eV和399.9 eV是不同氮原子的峰,但都在氰化物的特征能带范围内。前者是铁氰或亚铁氰络合物,在397.8~398.1 eV内^[14],后者是其他氰化物存在形态的峰。401.8 eV被认为是氰化物与PFS所形成的能带峰^[15],表明氰化物吸附于絮体表面。亚铁离子可与铁氰化物生成普鲁士蓝($Fe(II)_3[Fe(III)(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$)沉淀物,但CN的桥联加强电子在Fe(II)和Fe(III)之间的转移,导致PB不稳定。电子转移后会形成棕色沉淀物,不稳定的 $Fe(II)Fe(III)_2[Fe(II)(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ (PBr),其易在氧气以及铁氰化物的条件下,与水中Cl⁻、SO₄²⁻以及OH⁻共同作用,形成较为稳定的明亮蓝色沉淀物($[Fe(III)_3[Fe(II)(CN)_6]_2]^+ \cdot TB$)。铁氰化物及亚铁氰化物易吸附在PFS表面^[15],形成的沉淀物在电中和作用下,吸附在PFS形成的铁的羟基氧化物表面,形成较大团聚体,通过卷扫网捕作用,进而沉降下来。由以上分析可以看出,FS和PFS复合作用对氰化物具有很好的固定富集作用,可以将氰化物从化学物质含量复杂的焦化废水中“零损失”地提取出来,为后续分光光度法准确定量提供了保障。



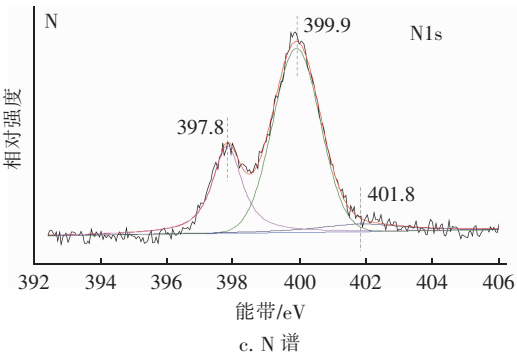


图 3 絮体 XPS 分析

Fig. 3 Flocculation XPS analysis

2.2 精密度、准确度和加标回收率验证

精密度、准确度和加标回收率验证结果见图 4。可见,新建方法对 9 个不同浓度梯度样品氰化物浓度测试结果的精密度在 0.56% ~ 0.98% 之间,准确度在 0.97% ~ 2.01% 之间,加标回收率在 82.87% ~ 99.56% 之间。可见,化学絮凝-分光光度法对模拟水样氰化物验证结果均在分析化学规定的范围内。

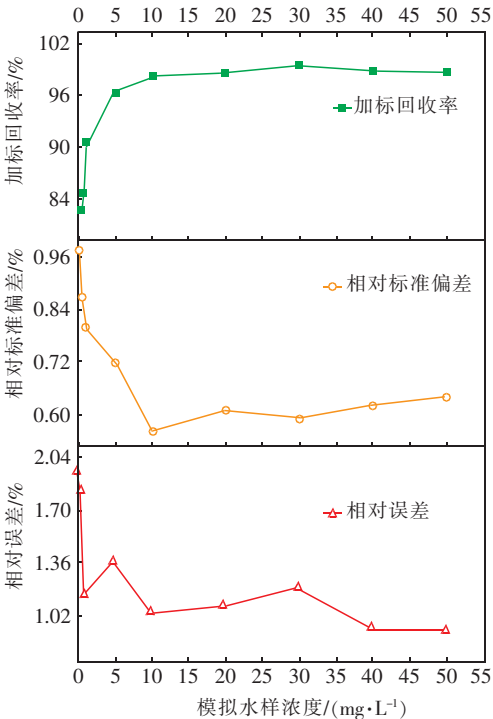


图 4 精密度、准确度和加标回收率验证结果

Fig. 4 Verification results of precision, accuracy and recovery rate of standard addition

2.3 检出限和定量限验证

国家标准检验方法(GB)、环保部标准检验方法(HJ)和地方标准(DB)中分光光度法测定水中氰化

物的检出限范围在 0.009 ~ 0.002 mg/L^[4-9],化学絮凝-分光光度法的检出限和定量限如表 1 所示。可见,该法测定焦化废水中氰化物的检出限为 0.001 mg/L,定量限为 0.004 mg/L,低于现行的水中氰化物检测方法。

表 1 化学絮凝-分光光度法的检出限和定量限

Tab. 1 Detection and quantification limits of chemical flocculation-spectrophotometry

待测物质	线性方程	线性关系 (R^2)	LOD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	LOQ/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
氰化物	$y = 0.6982x + 0.0076$	0.9995	0.001	0.004

2.4 实际水样验证

焦化废水生物处理出水多为工艺段末端,氰化物含量相对较低,一般来说较低的含量会对检测方法的适用性和仪器设备的精密度带来挑战,化学絮凝-分光光度法检测实际水样的验证结果见表 2。可见,生化出水中氰化物的浓度为 5.1 mg/L,样品的加标回收率为 98.6%,符合分析化学要求。

表 2 实际水样验证结果

Tab. 2 Verification results of actual water samples

待测样品	线性方程	线性关系 (R^2)	检测浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	样品加标 回收率/%
生化出水	$y = 0.6487x - 0.0044$	0.9996	5.1	98.6

3 结论

化学絮凝-分光光度法创造性地将水处理工艺转化为分析化学前处理手段,建立了针对基体含量复杂的焦化废水中氰化物定量分析的新方法。

一系列验证结果表明在化学絮凝阶段,FS 与 PFS 按照一定比例复合投加可以使新建检测方法获得理想的结果;1% 以内的相对标准偏差和 3% 以内的相对误差以及 80% ~ 100% 内的加标回收率的结果证明了新建方法的精密度和准确度达到了分析化学的要求。对实际水样的检测样品加标回收率为 98.6%,证实了新建方法准确可靠。

化学絮凝-分光光度法在现有分光光度法的基础上简化了前处理步骤、提高了检测的灵敏度,拓展了水中氰化物分析手段,具有推广应用价值。

参考文献:

[1] 谢朝霞. 焦化废水中氰化物和色度处理的试验研究[D]. 太原:太原理工大学,2004.

- Xie Chaoxia. Try and Research on Chroma and Cyanide Treatment of Coke Plant Wastewater [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2004 (in Chinese).
- [2] 陈来福, 刘宪, 乔治强, 等. 硫酸亚铁-次氯酸钙处理高浓度含氰废水[J]. 工业水处理, 2011, 31(6): 73-77.
- Chen Laifu, Liu Xian, Qiao Zhiqiang, *et al.* Treatment of highly concentrated cyanide-containing wastewater with ferrous sulfate and calcium hypochlorite [J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(6): 73-77 (in Chinese).
- [3] HJ 484—2009, 水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- HJ 484 - 2009, Water Quality—Determination of Cyanide—Volumetric and Spectrophotometry Method [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2009 (in Chinese).
- [4] HJ 659—2013, 水质 氰化物等的测定 真空检测管-电子比色法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- HJ 659 - 2013, Water Quality—Determination of Cyanide and Others by Vacuum Testing Tube - Electric Colorimeter [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2013 (in Chinese).
- [5] DB 43/T 1404—2018, 水和土壤 总氰化物的测定 气液分离收集分光光度法[S]. 长沙: 湖南省环境保护厅, 2018.
- DB 43/T 1404 - 2018, Gas-liquid Separation Collection Spectrophotometry for Determination of Cyanide in Water and Soil [S]. Changsha: Environmental Protection Department of Hunan Province, 2018 (in Chinese).
- [6] DZ/T 0064. 52—1993, 地下水水质检验方法 吡啶-吡啶酮比色法测定氰化物[S]. 北京: 中华人民共和国地质矿产部, 1993.
- DZ/T 0064. 52 - 1993, Pyridine-pyrazolone Colorimetry for Determination of Cyanide in Groundwater [S]. Beijing: Ministry of Geology and Mineral Resources of P. R. China, 1993 (in Chinese).
- [7] GB/T 5750—2006, 生活饮用水标准检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- GB/T 5750 - 2006, Standard Examination Methods for Drinking Water [S]. Beijing: Standards Press of China, 2007 (in Chinese).
- [8] HJ 823—2017, 水质 氰化物的测定 流动注射-分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- HJ 823 - 2017, Water Quality—Determination of Cyanide—Flow Injection Analysis (FIA) and Spectorphotometric Method [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2017 (in Chinese).
- [9] Gerber S J, Erasmus E. Electronic effects of metal hexacyanoferrates: An XPS and FTIR study [J]. Mater Chem Phys, 2018, 203: 73-81.
- [10] Parga J R, Shukla S S, Carrillo-Pedroza F R. Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol [J]. Waste Manage, 2003, 23(2): 183-191.
- [11] Park D, Kim Y M, Lee D S, *et al.* Chemical treatment for treating cyanides-containing effluent from biological cokes wastewater treatment process [J]. Chem Eng J, 2008, 143(1/3): 141-146.
- [12] Mudliar R, Umare S S, Ramteke D S, *et al.* Energy efficient—Advanced oxidation process for treatment of cyanide containing automobile industry wastewater [J]. J Hazard Mater, 2009, 164(2/3): 1474-1479.
- [13] Cao L, Liu Y, Zhang B, *et al.* In situ controllable growth of Prussian blue nanocubes on reduced graphene oxide: facile synthesis and their application as enhanced nanoelectrocatalyst for H_2O_2 reduction [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2010, 2(8): 2339-2346.
- [14] Shen J, Zhao H, Cao H B, *et al.* Removal of total cyanide in coking wastewater during a coagulation process: Significance of organic polymers [J]. J Environ Sci, 2014, 26(2): 231-239.
- [15] Wiggins-Camacho J D, Stevenson K J. Indirect electrocatalytic degradation of cyanide at nitrogen-doped carbon nanotube electrodes [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(8): 3650-3656.



作者简介: 李红岩 (1976—), 女, 山东威海人, 博士, 高级工程师, 主要从事水质分析与监测技术、水中病原微生物分析检测技术研发工作。

E-mail: hyli@rcees.ac.cn

收稿日期: 2019-10-18