

紫外-可见光分光光度法测定废水中 PVA 含量

王立

(中国石化齐鲁分公司研究院, 山东淄博, 255400)

摘要 通过对硼酸-碘体系的显色稳定性及聚乙烯醇(PVA)溶液的紫外吸收波长进行系统地考察,建立了聚氯乙烯离心母液工业废水中 PVA 含量的紫外分光光度分析方法。试验结果证明,检测波长 690 nm, 相关系数 0.999 8, 回收率 97%~104%。该方法可以直接测定废水中 PVA 含量,具有操作简便、选择性好、准确度高的特点。

关键词 离心母液 PVA 紫外 定量分析

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2011)01-0065-03

1 前言

自中国石化齐鲁分公司氯碱厂(简称齐鲁氯碱厂)聚氯乙烯车间采用西方化学技术的 370 kt/a 聚氯乙烯(PVC)装置投产以来,为了满足环境保护、节水减排等需求,配套建设了 PVC 离心母液回用装置,处理后母液的化学耗氧量(COD)、氨氮、氯离子含量等指标已能满足目前在用消防水系统的要求。但由于处理后的母液中 COD 含量仍达 30~40 mg/L,尚不能满足回用水水质标准(COD < 20 mg/L)。在 PVC 生产中,作为分散剂使用的 PVA,85%左右吸附在 PVC 颗粒表面进入产品,15%随离心母液排放,是离心母液中的主要污染物,也是导致母液废水中 COD 偏高的主要有机物。因此,建立方法简便、选择性好的分析方法直接测定废水中 PVA 含量,对于优化离心母液工艺操作,进行水质处理的监测可快速提供数据,有十分重要的意义。目前尚未查到废水中 PVA 含量的测定方法,GB7351—1997 针对的是纤维聚乙烯树脂产品^[1];通过测定 PVA 的挥发分、氢氧化钠、残余乙酸根,间接计算出 PVA 的含量,该方法不适用废水中 PVA 的含量测定,需建立适宜的分析方法。

2 试验部分

2.1 溶液配制及试验仪器

2.1.1 PVA 标准溶液的配制

取 1 g PVA 粉末于 100 mL 烧杯中加纯水溶解后,完全移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度。

此时浓度为 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 。从中取 10 mL 移至 100 mL 容量瓶中,蒸馏水稀释至刻度,溶液的浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.1.2 硼酸溶液配制

40 g 硼酸用纯水溶于 500 mL 烧杯中,移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度。

2.1.3 碘-碘化钾溶液配制

碘 12.7 g 及 25 g 碘化钾用纯水溶于 500 mL 烧杯中,移至 1 000 mL 棕色容量瓶中,稀释至刻度。

2.1.4 仪器

紫外-可见光分光光谱仪,北京普析公司。

2.2 试验原理

分光光度法是基于不同分子对光的选择性吸收建立起来的分析方法。根据 Finley 法,碘能与多羟基化合物形成典型的有色络合物,羟基数量及其分布密度的不同,所得到的络合物颜色不同^[2]。完全醇解的 PVA 的溶液与碘形成的络合物呈蓝色。但当 PVA 溶液的质量分数低于 0.1% 时,与碘作用没有明显的显色,需要加入硼酸才能显色。在硼酸存在的条件下,PVA 与碘生成稳定的蓝绿色化合物,该有色化合物的颜色深度与水中的 PVA 含量成正比,并在波长 690 nm 处有最大吸收值^[3],溶液浓度在一定范围内,其吸光度

收稿日期: 2011-01-14; 修回日期: 2011-03-07。

作者简介: 王立(1968-),女,工程师。2001 年青岛科技大学化工专业毕业,现在中国石化齐鲁分公司研究院分析测试中心工作。电话: 0533-7511415。

符合朗伯比尔定律。测定络合物的吸光度可直接求出水中 PVA 含量。

2.3 标准曲线的建立

按照 2.1 方法配制溶液。取 PVA 标准溶液 0,0.5,1,2,2.5,4,5 mL 分别置于 50 mL 容量瓶中,分别加入硼酸溶液 15 mL,碘—碘化钾溶液 0.5 mL,定容到 50 mL 容量瓶中,配制成浓度分别为 0,1,2,4,5,8,10 $\mu\text{g/mL}$ 的 PVA 标准溶液,摇匀静置 15 min,用紫外分光光度计在波长 690.00 nm 处测定吸光度。标准曲线见图 1。得到线性回归方程 $y=0.019\,03x-0.005\,85$,线性相关系数为 0.999 8。

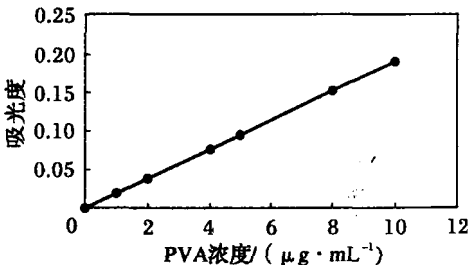


图 1 PVA 标准溶液曲线

2.4 结果与讨论

2.4.1 测定波长的确定

取 PVA 标准溶液 5 mL 至 50 mL 容量瓶中,加入硼酸溶液 15 mL、碘—碘化钾溶液 0.5 mL,加入蒸馏水稀释到刻度。以没有加入 PVA 溶液的样品为参比,使用 1 cm 的石英比色皿,在波长 190 ~ 850 nm 范围内进行光谱扫描。结果表明,PVA 与碘—碘化钾溶液反应生成的蓝绿色络合物在波长为 690 nm 处吸收最大。配制不同浓度的 PVA 溶液,在此范围内进行光谱扫描,最大吸收峰基本都位于 690 nm 处。因此,在试验中选择 690 nm 作为测定波长。

2.4.2 硼酸加入量

试验过程中,发现溶液经反应呈蓝绿色后,有絮状物质产生,而且随着 PVA 浓度增大,产生的絮状物越明显。经查阅资料^[4],发现盐类无机化合物能与 PVA 发生凝胶化反应,特别是 PVA 对微量硼化物如硼酸、硼砂、硼酸盐很敏感。PVA 溶液中加入少量的硼化物,静置 1 ~ 3 min 就会失去流动性,随着量的增加会形成凝胶甚至生成絮状不溶性络合物。解决的办法是严格控制硼酸的

加入量,而且不能影响显色反应。经试验,浓度为 40 g/L 的硼酸溶液加入量控制在 15 mL 以内溶液基本上没有出现蓝色絮状物。

2.4.3 碘—碘化钾加入量

碘的一个特性是能与多羟基化合物形成有色的分子络合物。反应受 PVA 制作条件、醇解度及其他物质的存在的影响,与溶液的浓度有密切关系^[5]。经过反复试验,调整碘—碘化钾溶液的加入量,当加入量为 0.5 mL 时,可以满足显色反应,同时对不同浓度的 PVA 溶液显色梯度明显,标准曲线线性关系良好。

2.4.4 显色稳定性

对显色溶液的稳定性进行了考察,随着溶液放置时间的增加,溶液的吸光度增加。40 min 后溶液的吸光度开始逐渐减小,在 10 ~ 40 min 内,吸光度变化不大,所以测定时间定在显色 15 min 后进行。PVA 与碘—碘化钾形成的络合物稳定性见图 2。

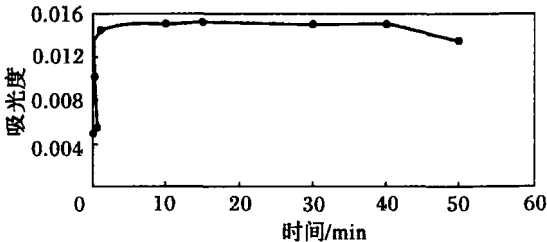


图 2 显色络合物稳定性

2.5 回收率

准确移取 25 mL 不同浓度标准样品于 5 个 50 mL 容量瓶中,分别加入硼酸、碘—碘化钾溶液以及不同量的 PVA 标准样品,稀释到刻度。然后进行 PVA 含量的测定,并计算加标回收率。结果见表 1。

表 1 加标回收试验结果

序号	样品量/ mL	PVA 标样浓 度/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	PVA 标样 加入量/ μg	PVA 测得 含量/ μg	加标回收 率, %
1	25	0	0	0.004 8	100
2	25	0.5	1	1.034 2	103.42
3	25	1	2	1.964 3	98.22
4	25	2	4	3.904 4	97.61
5	25	2.5	5	4.922 1	98.44

该方法的加标回收率 97% ~ 104%,说明准确度良好。

3 实际样品检测

按照试验方法,取齐鲁氯碱厂聚氯乙烯车间离心母液各 25 mL 放入 50 mL 的容量瓶中,加入硼酸溶液 15 mL,碘溶液 0.5 mL,摇匀静置 15 min,然后对其中的 PVA 含量进行了测定,结果列于表 2。

表 2 实际样品检测结果

样品名称	吸光度	PVA 含量/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
原水	0.165	8.68
母液	0.038	3.84
处理水	0.002	0.14
滤后清液 1	0.010	0.482
滤后清液 2	0.005	0.022 5
后蒸出物	0.004	0.017 3
先蒸出物	0.003	0.012 2
蒸余物	0.010	0.482

结果表明,处理过的离心母液中 PVA 的含量明显降低。

此方法要求待测的样品溶液必须清澈、透明。否则,对于显色反应会有干扰,影响分析结果的准确性。

4 结语

本试验根据齐鲁氯碱厂 PVC 离心母液中的 PVA 含量检测的要求,通过研究硼酸、碘-碘化钾的显色体系,考察了显色条件及显色的稳定性,建立了 PVC 母液中的 PVA 含量的紫外分光光度法测定方法。该方法具有良好的准确度,其标准曲线的线性相关系数大于 0.999,加标回收率为 97% ~ 104%,可方便、快捷的用于母液中 PVA 含量的监测。

参考文献

- [1] 合成树脂//塑料标准大全. 北京:中国标准出版社,1998.
- [2] 陈荣平,张兴. 废水中聚乙烯醇的分光光度法测定. 北方环境,2004,29(4):68-70.
- [3] 束嘉秀,董亦斌,张慧芬. 分光光度法直接测定水中聚乙烯醇含量的研究. 昆明理工大学学报,2003,28(5):127-130.
- [4] 陈本明,张德和译. 合成聚合物与塑料分析手册. 北京:化学工业出版社,1982,451-453.
- [5] 李桂春,郭建生. PVA 检测中干扰因素的确定与排除. 广西纺织科技,2007,36(1):28-30.

DETERMINATION OF PVA CONTENT IN WASTE WATER BY UV - VISIBLE SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS

Wang Li

(Research Institute of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo, Shandong, 255400)

Abstract Through the systematic investigation on the color stability of boric acid - iodine system and the UV absorption wavelength of polyvinyl alcohol (PVA) solution, an UV spectrophotometric method was established to determine the PVA content in the industrial waste water of polyvinyl chloride centrifugal mother liquid. The results showed that the detection wavelength could be 690nm, the correlation coefficient 0.9998, the recovery rate 97% ~ 104%. With this method the PVA content could be directly measured in the waste water simply, selectively and accurately.

Key words centrifugal mother liquid, PVA, UV, quantitative analysis

韩国湖南石化考虑在印尼建石化联合体

据海外媒体 2010 年 3 月 5 日的首尔报道,亚洲第 2 大石化公司韩国湖南石化公司时下正在考虑投资 5 万亿韩元(44.9 亿美元)在印度尼西亚建造一个石化联合体。

韩国湖南石化公司目前在韩国和马来西亚拥有 25 Mt/a 的综合生产能力。2009 年 12 月份,韩国湖南石化公司接管马来西亚最大的石化生产商 Titan Chemicals TTNP. KL 公司的计划获得了后者股东们的批准。(吴翠红摘编)