

化工废水水质分析方法探讨

刘利平

河南名扬环保工程有限公司 河南 济源 459000

摘要: 化工废水成分复杂、毒性较强且水质波动大, 对其水质进行准确分析是废水处理与排放监管的关键环节。本文系统探讨了化工废水水质分析的主要方法, 包括常规理化分析法、色谱与质谱联用技术、光谱分析法、电化学分析法以及生物毒性测试方法, 分析了各类方法在化工废水分析中的适用性与局限性。在此基础上, 讨论了样品前处理技术、质量控制与保证措施, 并展望了在线监测、自动化与智能化分析技术的发展趋势。本文旨在为化工废水水质分析提供方法学参考, 推动分析技术向高效、精准、绿色方向发展。

关键词: 化工废水; 水质分析; 色谱-质谱联用; 光谱分析; 生物毒性

引言

化工行业是国民经济的重要支柱, 但同时也是废水排放的重点行业。化工废水来源广泛, 包括石油化工、精细化工、医药化工、染料、农药、合成树脂等生产过程, 其水质特征表现为: 污染物种类繁多, 涵盖有机物、无机盐、重金属、悬浮物、油类及有毒有害物质; 浓度变化范围大, COD 可从几百 mg/L 到数万 mg/L; 酸碱度极端; 色度高; 生物降解性差且常含有生物抑制物。这些特点决定了化工废水水质分析的复杂性和挑战性。准确的水质分析是化工废水处理工艺设计、运行优化、达标排放及环境风险评价的基础。若分析数据失真, 可能导致处理设施过设计或欠设计, 造成投资浪费或环境污染。因此, 探讨适合化工废水特点的分析方法体系, 明确各方法的原理、适用范围、干扰因素及质量控制措施, 具有重要的理论意义与工程实用价值。

1 常规理化指标分析方法

常规理化指标是化工废水水质评价的基础, 包括 pH 值、化学需氧量、生化需氧量、悬浮物、氨氮、总磷、石油类、硫化物、氰化物等。

pH 值测定: 玻璃电极法是标准方法, 可现场或实验室测定。化工废水可能含有强酸、强碱或高盐分, 电极易受污染或响应迟缓。建议使用耐强酸强碱的复合电极, 并定期校准。对于含油或高粘度废水, 测量后需彻底清洗电极。

化学需氧量 (COD) 与生化需氧量 (BOD): COD 采用重铬酸钾法, 在强酸介质中加热消解, 以硫酸银为催化剂, 硫酸汞掩蔽氯离子。化工废水常见的高氯离子干扰是 COD 测定的主要难点, 当氯离子浓度超过

1000mg/L 时, 可改用高锰酸钾法或采用氯气校正法。快速消解分光光度法 (HACH 法) 提高了分析效率, 但需验证其与标准方法的可比性。BOD 采用五日培养法, 化工废水往往含有抑制微生物生长的物质, BOD/COD 比值偏低, 甚至出现 BOD5 小于稀释水空白的情况。此时需要采用驯化接种液或添加微量营养元素。也可使用呼吸仪法实时监测耗氧曲线, 获得更可靠的 BOD 结果。

氨氮与总氮: 氨氮测定常用纳氏试剂分光光度法、水杨酸-次氯酸盐法, 也可采用离子选择电极法。化工废水中的高色度、金属离子、醛类、酮类可能干扰显色反应, 需进行预蒸馏或絮凝沉淀处理^[1]。总氮测定采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法, 但化工废水中有机氮化合物氧化可能不完全, 对于含氮杂环或偶氮化合物, 建议采用高温燃烧-化学发光法。

悬浮物 (SS): 重量法是经典方法, 但化工废水中胶体物质或油性颗粒可能穿过滤纸, 造成结果偏低。可选用 0.45 μ m 滤膜, 并注意洗盐操作。对于含油废水, 需先用石油醚萃取脱脂后再过滤。

其他常规指标: 石油类测定采用红外分光光度法或紫外法, 四氯化碳萃取后测定特征吸收。硫化物采用对氨基二甲基苯胺分光光度法, 采样时需立即固定。氰化物采用异烟酸-吡啶啉酮分光光度法, 需先进行蒸馏预处理。这些方法在清洁水体中表现良好, 但在复杂化工废水基质中常出现回收率偏低或假阳性, 因此建议配合加标回收实验和质量控制图进行监控。

2 有机物分析方法

化工废水中的有机物种类可达数百种, 常规 COD、TOC 指标无法提供组分信息。针对特定污染物或未知物

的筛查,需要依靠色谱、质谱及联用技术。

气相色谱及其联用技术:气相色谱适用于沸点较低、热稳定性好的有机物,如苯系物、卤代烃、酚类、酯类等。对化工废水样品,须先进行液液萃取或固相萃取浓缩,再进行GC分析。氢火焰离子化检测器对烃类响应灵敏,电子捕获检测器对含卤素、硝基等电负性强的物质有高选择性。气相色谱-质谱联用是定性鉴定的金标准。通过NIST谱库检索可对未知峰进行初步识别^[2]。对于化工废水,全扫描模式适合未知物筛查,选择离子监测模式可提高痕量定量灵敏度。近年来,二维气相色谱技术(GC×GC)极大增强了峰容量,适用于复杂基质的深度剖析。

液相色谱及其联用技术:对于热不稳定、高极性、难挥发的有机物,如染料中间体、农药、表面活性剂、抗生素等,需采用高效液相色谱。常用检测器有紫外-可见光检测器、二极管阵列检测器、荧光检测器和蒸发光散射检测器。液相色谱-质谱联用(LC-MS/MS)能够提供分子量和结构信息,尤其适合极性有机物的痕量分析。电喷雾离子源适合离子型或可电离化合物,大气压化学电离源适合中等极性化合物。化工废水中的高盐分会抑制离子化效率,故样品前处理需加强脱盐,或采用在线渗析技术。

总有机碳(TOC)分析:TOC反映水中有机碳总量,分析速度快,可用于替代COD评估有机物负荷。方法分为差减法(测定总碳和无机碳)和直接法(酸化吹除无机碳后燃烧)。化工废水中难氧化碳(如石墨、焦炭)或挥发性有机物可能造成误差,需注意选择合适的催化剂(铂或氧化钴)和燃烧温度(680-950℃)。

特殊有机物的专项分析:针对化工行业特征污染物,已有标准分析方法。例如,酚类化合物可采用4-氨基安替比林分光光度法或GC-MS法;甲醛采用乙酰丙酮分光光度法;苯胺类采用N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法;硝基苯类采用还原-偶氮法或GC法。当废水中存在多种同类干扰物时,采用色谱法更为可靠。

3 无机物分析方法

化工废水中常见的无机物包括重金属(铬、镉、铅、汞、砷等)、阴离子(氯离子、硫酸根、硝酸根、磷酸根等)以及金属络合物。

原子光谱分析法:原子吸收光谱法(AAS)是测定重金属的经典方法,包括火焰法(适用于mg/L级)和石墨炉法(适用于μg/L级)。化工废水中的高盐基体可能导致背景吸收,需采用塞曼效应或氘灯校正,或使用基

体改进剂。原子荧光光谱法(AFS)适合砷、硒、汞等易形成氢化物的元素,灵敏度高且干扰较少。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)可同时测定多种金属元素,线性范围宽,但化工废水中高浓度有机物会影响等离子体稳定性,需预先消解。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有极低的检出限(ng/L级),适合痕量重金属和同位素分析,但总溶解固体超过0.2%时会堵塞锥孔,需稀释或采用内标校正。

离子色谱法:离子色谱是测定无机阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻)和有机酸的首选方法。化工废水常含高浓度Cl⁻或SO₄²⁻,会掩盖低浓度离子的色谱峰,可通过在线预浓缩或抑制器调节。对于含重金属的废水,需先过阳离子交换柱去除干扰。

电化学分析法:离子选择电极法可快速测定pH、F⁻、Cl⁻、NH₃、CN⁻等,设备便携,适合现场监测。但电极寿命受废水中有机物和氧化剂影响较大,需频繁清洗和标定。阳极溶出伏安法可用于痕量重金属测定,灵敏度接近石墨炉AAS,且设备成本较低,但电极表面易被吸附污染^[3]。

价态分析:化工废水中金属的毒性和迁移性与其价态密切相关,如Cr(VI)毒性远高于Cr(III),As(III)毒性高于As(V)。价态分析方法包括:选择性萃取分离后测定(如二苯碳酰二肼光度法测Cr(VI)),或采用高效液相色谱-ICP-MS联用。对于不稳定价态,采样现场需立即固定。

4 生物毒性测试方法

化工废水往往含有多种毒物,即便单项指标达标,混合后的联合毒性仍可能对环境生物造成危害。因此,生物毒性测试成为化工废水水质分析的重要补充。

发光细菌法:利用费氏弧菌或明亮发光杆菌的发光强度受抑制程度评价毒性,具有快速(15-30min)、灵敏、操作简便的特点。常用仪器为生物毒性检测仪,以半数效应浓度或相对发光抑制率表示结果。该方法对重金属、有机溶剂、农药等敏感,但样品色度或浊度可能产生干扰,需设置对照或采用稀释法。

水生生物测试:包括鱼类急性毒性试验(如斑马鱼)、藻类活动抑制试验、藻类生长抑制试验。这些方法能反映废水对水生生态系统的综合效应,但周期较长(48-96h),所需样品量大,不适合常规快速监测。化工废水高毒样品需预先稀释至安全浓度。

微生物学测试:硝化抑制试验、活性污泥呼吸抑制试验可评价废水对污水处理厂生化系统的影响。采

用微生物电化学传感器可实时监测毒性变化。此外, Ames 试验用于检测致突变性, 但属于遗传毒性范畴, 操作复杂, 一般用于深度评估。生物毒性测试与传统理化分析结合, 有助于识别未知毒性物质。例如, 通过毒性导向分离——先用液相色谱分馏, 再对各馏分进行发光细菌测试, 可定位毒性组分, 进而用 GC-MS 或 LC-MS 鉴定。

5 质量控制与质量保证

化工废水分析中, 由于基质复杂, 数据不确定性远高于清洁水体。必须实施严格的质量控制措施: (1) 空白实验: 每批样品至少做一个全程序空白, 包括采样、前处理和测定, 以监控污染引入。(2) 平行样分析: 随机抽取 10%-20% 的样品进行双样平行测定, 计算相对偏差, 接受限一般小于 10%。(3) 加标回收: 在样品中加入已知量的标准物质, 经全流程处理后测定回收率。化工废水基体效应严重时, 回收率在 70%-130% 之间可视为可接受, 若超出此范围需优化前处理方法。(4) 有证标准物质: 尽可能使用与废水基质相似的标准物质进行校准, 或采用标准加入法消除基体干扰^[4]。(5) 仪器期间核查: 定期检查仪器灵敏度、分辨率、保留时间稳定性, 并记录质控图。(6) 能力验证: 参与实验室间比对, 评估分析结果的准确性与可比性。对于新开发的或非标准方法, 必须进行方法验证, 包括检出限、定量限、线性范围、精密度、准确度、抗干扰能力等参数的系统评估。

6 发展趋势与展望

6.1 在线监测技术

传统实验室分析滞后性明显, 难以满足化工废水排放实时监管的需求。在线 COD、氨氮、总磷、重金属分析仪已逐渐普及, 其原理多采用光度法或离子选择电极法, 但存在试剂消耗、维护量大、对高浓度或高盐废水适应性差等问题。近年发展的紫外-可见光谱法可实现无试剂快速测定, 但需要针对不同废水建立校正模型。在线气相色谱可用于挥发性有机物的连续监测。

6.2 自动化与智能分析

机器人样品前处理系统、自动进样与流动注射分析可减少人工误差, 提高通量。结合机器学习算法, 可利用历史分析数据预测废水水质波动, 优化采样频率。智能分析系统还能自动识别异常值、建议稀释倍数、选择校准曲线范围。

6.3 现场快速检测技术

便携式拉曼光谱仪、近红外光谱仪、生物传感器

(如酶传感器、抗体传感器) 可现场筛查特征污染物。虽然定量精度略逊于实验室方法, 但能快速判断污染趋势, 指导应急处理。纸质微流控芯片和智能手机比色法成本低廉, 适合基层监测站使用。

6.4 非靶向筛查与效应导向分析

高分辨质谱 (Q-TOF、Orbitrap) 结合数据非依赖采集技术, 可对化工废水中的未知有机物进行大规模非靶向筛查, 鉴定数百甚至上千种组分。进一步结合效应导向分析, 可从中识别关键毒性物质, 为源头削减和工艺优化提供精准靶点。

6.5 绿色分析化学

减少或替代有毒有害试剂 (如重铬酸钾、四氯化碳、汞盐) 是绿色分析的发展方向。微萃取技术、在线超临界流体萃取、低毒溶剂替代、酶法测定 COD 等, 均在化工废水分析中展现出应用潜力。

7 结语

化工废水水质分析是一项涉及多学科、多技术的系统性工作。传统理化指标提供了基础的污染负荷信息, 色谱-质谱联用技术揭示有机组分特征, 原子光谱与离子色谱解决无机物分析, 生物毒性测试则综合评估生态风险。面对化工废水高基体干扰、高毒性、组分动态变化的难点, 分析工作者应科学选择方法组合, 严格执行质量控制, 并积极引入在线、智能、绿色的新技术。当前, 我国化工园区废水集中处理与排污许可制度对水质分析提出了更高的数据质量要求。建立统一的标准方法体系、加强方法适用性验证、提升基层分析人员技术能力, 是保障化工废水达标排放和环境安全的重要前提。未来, 随着分析仪器微型化、数据处理云端化、生物传感集成化, 化工废水水质分析将向实时、原位、多维度的方向发展, 为实现化工行业绿色转型与水环境质量改善提供坚实的技术支撑。

参考文献

- [1] 赵则存, 孙明江, 梁保才. 化工企业废水处理过程中的水质监测要点 [J]. 清洗世界, 2025, 41(12): 175-177.
- [2] 赵鹏飞, 徐远豪, 付志雄, 等. 煤化工高盐废水零排放处理全流程的水质变化特征研究 [J]. 环境科学学报, 2025, 45(6): 122-134.
- [3] 李彦红. 化工废水处理与水质检验方法研究 [J]. 化纤与纺织技术, 2021, 50(5): 90-91.
- [4] 连锦花. 榆林煤化工废水处理技术及其水质的分析方法研究进展综述 [J]. 清洗世界, 2024, 40(8): 109-111.