

应用全自动间断分析仪测定炼油化工废水中 挥发酚的含量

谭丽泉¹, 阎慧², 林培喜^{1*}

(1. 广东石油化工学院, 茂名 525000; 2. 大连石油仪器有限公司, 大连 116033)

摘要: 废水样品 250 mL, 加入 100 g · L⁻¹ 硫酸铜溶液 5 mL, 在 pH 4.0 的条件下进行蒸馏, 接收馏上液 250 mL 供测定其中挥发酚的含量, 用 Clever-chem 200 全自动间断分析仪进行测定。测定的原理为分取部分蒸出液与 pH 10.3 的铁氰化钾及 4-氨基-安替比林反应生成红色化合物, 在波长 510 nm 处测量其吸光度。测定中试样的进样量为 200 μL, 试剂 1 及试剂 2 的加入量依次为 90 μL 和 135 μL。挥发酚的质量浓度在 0.05~2.00 mg · L⁻¹ 范围内与吸光度呈线性关系, 方法的检出限($3s/k$)为 0.005 mg · L⁻¹。标准加入法测得方法的回收率在 94.7%~108% 之间。另在 3 个含量水平上做精密度试验, 测定值的相对标准偏差($n=6$)在 2.6%~6.3% 之间。用此分析仪所得测定值与国标法测定值基本相符。

关键词: 全自动间断分析仪; 挥发酚; 微量反应; 分光光度法

中图分类号: O657.3 文献标志码: A 文章编号: 1001-4020(2014)08-0957-03

Determination of Volatile Phenol in Waste Water of Petro-refinery by the Automatic-Intermittent Analyzer

TAN Li-quan¹, YAN Hui², LIN Pei-xi^{1*}

(1. Guangdong College of Petrochemical Engineering, Maoming 525000, China;

2. Dalian Petroleum Equipment Co., Ltd., Dalian 116033, China)

Abstract: Waste water sample (250 mL) was distilled at pH 4.0 in the presence of CuSO₄ (0.5 g), and volatile phenol in an aliquot of the distillate (250 mL) was determined by the Clever-chem 200 analyzer automatically. The color reaction of phenol with alkaline solution of K₃Fe(CN)₆ at pH 10.3 (R₁) and solution of 4-amino-antipyrine (R₂) to form red colored compound with λ_{max} at 510 nm adopted by the analyzer. An aliquot of 200 μL of sample solution and 90 μL of R₁ as well as 135 μL of R₂ were used in the analyzer. Linearity range for phenol was kept between 0.05 to 2.00 mg · L⁻¹, with detection limit ($3s/k$) of 0.005 mg · L⁻¹. Tests for recovery and precision were made by standard addition method, giving values of recovery in the range of 94.7%–108% and RSD's ($n=6$) ranged from 2.6% to 6.3%. Analytical results found by the analyzer were in consistency with those found by the GB standard method.

Keywords: Automatic-intermittent analyzer; Volatile phenols; Microchemical reaction; Spectrophotometry

收稿日期: 2013-06-27

基金项目: 茂名石化科技攻关项目 (131750000-12-ZC0607-0010)

作者简介: 谭丽泉(1979—), 女, 广东茂名人, 讲师, 硕士, 主要从事分析化学教学和研究工作。

* 联系人。E-mail: lpx2923@163.com

挥发酚属原型质毒物, 是衡量水体是否受到有机污染的一项重要指标, 因此快速而准确检测水中的挥发酚具有重要意义^[1]。全自动间断微型反应分析技术是最近几年快速发展起来的一种全新的分析技术, 其主要特点是采用微型反应、自动化程度高、分析速度快, 每小时可完成 100 个以上样品的测定。

在国内,该技术已广泛应用于海水、烟草和土壤等领域中氨氮、总磷、磷酸盐、氯化物、硝酸盐、亚硝酸盐、硅酸盐、六价铬、挥发酚、硫化物等指标的分析监测^[2]。在炼油化工企业中的应用研究则很少。本工作采用德国制造的 Clever-chem 200 型全自动间断微型反应分析仪测定炼油化工废水中的挥发酚含量,取得了满意的效果。

1 试验部分

1.1 方法原理

全自动间断分析技术与传统的分光光度法在原理上是一样的,水中酚在酸性条件下蒸馏并吸收,吸收液与碱性铁氰化钾及 4-氨基-安替比林反应生成红色化合物,在波长 510 nm 处进行测量。

1.2 仪器与试剂

Clever-chem 200 型全自动间断分析仪;721 型分光光度计。

铁氰化钾缓冲溶液(R_1):称取铁氰化钾 0.2 g、硼酸 0.3 g、氯化钾 0.5 g 溶于 80 mL 水中,用 1 mol·L⁻¹ 氢氧化钾溶液调节 pH 至 10.3,加水定容至 100 mL,转移至塑料瓶中保存。

显色剂(R_2):称取 4-氨基-安替比林 0.16 g 溶于 100 mL 水中,溶解后定容至 250 mL。

苯酚标准储备溶液:500.0 mg·L⁻¹,称取苯酚 0.250 0 g 溶于 400 mL 水中,加磷酸 1.0 mL,溶解后再定容至 500 mL,储存于塑料瓶中,冰箱贮存。使用时用水稀释至刻度。

试验用水为蒸馏水。

1.3 试验方法

1.3.1 水样的蒸馏

移取废水样 250 mL,消除干扰物质后移入有数粒玻璃珠的蒸馏瓶中,用无酚水洗涤取样容器 2~3 次,把洗涤水一并置入蒸馏瓶中,加 100 g·L⁻¹ 硫酸铜溶液 5 mL,用 100 g·L⁻¹ 磷酸溶液调节 pH 至 4.0(甲基橙作指示剂,溶液呈橙红色)。用 250 mL 容量瓶承接馏出液,蒸至 250 mL 时停止蒸馏。取下容量瓶,混匀馏出液待用。

1.3.2 仪器使用及工作曲线设置

1) 开机(按下机器后背的电源和机器前的起动键),打开电脑,点击工作站软件,则系统自动进入清洗和预热阶段(温度一般设定为 37 °C),当出现“滴滴滴”提示响声时,预热和清洗结束,可以进入下一步工作^[3]。

2) 将标准溶液、蒸馏水和样品分别装入特制的样品杯中,置于样品旋转盘中;将试剂 R_1 、 R_2 分别装入特制的试剂盒中,置于试剂旋转盘中,标记好对应的位置^[2]。

3) 工作站软件的设置

① 测量条件 测量条件主要是考察取样量、试剂 R_1 、 R_2 的加入量、反应时间等。

② 工作曲线浓度 2.00 mg·L⁻¹ 苯酚标准溶液稀释倍数分别为 1 比 1、1 比 2、1 比 4、1 比 10、1 比 40,则对应工作曲线浓度为 2.00,1.00,0.500,0.200,0.050 0 mg·L⁻¹(或根据具体情况改变稀释倍数)。同时采用国家标准方法 GB/T 7467—1987 进行试验和比较。

2 结果与讨论

2.1 测量条件的设置

试验考察了样品量、试剂 R_1 、 R_2 的加入量、反应时间等。样品量可根据样品浓度的大小在 1~300 μL 之间改变,挥发酚质量浓度高的样品,取样量可适当减少,反之,则取样量适当增加,这样,可以使吸光度在一个合适的范围,有效提高测定结果的准确度。但样品取样量不能超过 300 μL,试剂 R_1 、 R_2 也可作相应调整,但总体积不应超过 500 μL。经过多次试验,当挥发酚质量浓度小于 2.00 mg·L⁻¹ 时,采用表 1 的试验条件可以得到比较满意的结果;当挥发酚质量浓度大于 2.00 mg·L⁻¹ 时,可以采用设置自动稀释水样的方法达到测定要求,或建立高浓度的测定方法。

表 1 测量条件的设置

Tab. 1 Setting of measurement conditions

项目	加入量 V/μL	延迟时间 t/s	其它测量条件
样品	300		测定波长:510 nm
试剂 R_1	60	60	测定方法:终点法
试剂 R_2	20	420	线性:直线

2.2 工作曲线及检出限

按试验方法对质量浓度分别为 0.050 0,0.20,0.50,1.00,2.00 mg·L⁻¹ 混合标准溶液进行测定,结果表明:挥发酚的质量浓度在 0.05~2.00 mg·L⁻¹ 范围内与吸光度呈线性关系,线性回归方程为 $y=0.557 1 x-0.007 9$,相关系数为 0.999 0。

对 20 个空白样品进行测定,方法的检出限(3s/k)为 0.005 mg·L⁻¹。

2.3 精密度和准确度试验

不同浓度的含挥发酚水样,分别用国家标准方法和全自动间断微型反应分析仪平行测定6次,结果见表2。

表2 方法的精密度和准确度

Tab. 2 Precision and accuracy of the methods

国标法测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	本法测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	平均值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	RSD /%	相对误差 /%
2.870	2.661, 2.809, 2.675, 2.655, 2.821, 2.741	2.727	2.6	1.6
0.985	0.961, 0.991, 0.981, 1.109, 1.076, 1.098	1.036	3.1	2.7
0.097 1	0.102 0, 0.104 0, 0.102 1, 0.095 4, 0.099 8, 0.098 5	0.101 1	6.3	4.1

由表2可知:在不同浓度梯度下,本法测定值的相对标准偏差在2.6%~6.3%之间,两种方法测定结果的相对误差在1.6%~4.1%之间。

2.4 回收试验

按试验方法对不同水样做加标回收试验,结果见表3。

表3 回收试验结果

Tab. 3 Results of test for recovery

样号	测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	加标量 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	测定总量 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	回收率 /%
1	0.505	0.500	0.981	103
2	0.285	0.200	0.495	105
3	0.323	0.200	0.534	106
4	0.063 6	0.200	0.253	94.7
5	0.068 7	0.200	0.278	105
6	0.043 2	0.200	0.260	108

挥发酚的质量浓度小于0.1 mg·L⁻¹的,加标量0.200 mg·L⁻¹,回收率在94.7%~108%之间;挥发酚质量浓度大于0.1 mg·L⁻¹的,回收率在

103%~106%之间;可以满足监测要求。

2.5 两种方法的比对

按试验方法对炼油化工企业废水中挥发酚的含量进行测定,并与国家标准中光度法测定结果进行比较,结果见表4。

表4 两种方法的比较

Tab. 4 The comparison of two methods

样号	本法测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	国标法测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$
1	7.447	7.67
2	1.107	1.08
3	0.284	0.278
4	0.561	0.570
5	0.048 6	0.051
6	0.053 9	0.057
7	24.943	25.23
8	37.067	38.04

由表4可知:对于不同取样口的水样,两种方法的测定值基本相符。

本工作采用Clever-chem 200型全自动间断分析仪测定炼油化工废水中的挥发酚的含量,该方法具有试剂用量少、分析成本低、减少实验室二次污染等优点,可满足水质监测的要求。

参考文献:

- [1] 刘亚苓,王玉娥,郝金枝.水中挥发酚的测定方法研究进展[J].理化检验-化学分册,2012,49(7):893-896.
- [2] 王耀,邹滩力,黄健生,等.连续流动分析法快速测定环境水样中的挥发酚[J].分析试验室,2009,28(12):84-87.
- [3] 国家环保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.