

光度法测定挥发酚的实验研究

王新明

(中国石化胜利油田石油化工总厂中心化验室)

摘 要 文章对挥发酚测定过程中可能影响检测结果的因素进行研究。探讨实验用无酚水的制备与保存,无酚水的替代用水,蒸馏预处理的技术要求,标准曲线制作的方法改进,加药比色中常见的问题。得出:在挥发酚的测定实验中,要使用无酚水或等质量的实验用水进行试剂配制和样品测定,要进行蒸馏预处理等,提高了测定数据的准确性。

关键词 光度法 挥发酚 影响因素 实验用水 预处理蒸馏

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 1005-3158(2011)01-0047-02

0 引 言

酚污染源主要来自煤气洗涤、炼焦、合成氨、造纸、木材防腐和化工行业的工业废水^[1]。挥发酚是评价水体污染的重要指标之一,是环境监测中的必测项目。酚类的分析方法较多,各国普遍采用 4-氨基安替比林光度法,也是国际标准化组织颁布的测酚方法。下面对该监测方法操作过程中可能影响检测结果的因素进行探讨。

1 实验用水

实验用水为试液配制、荡洗器皿和样品稀释定容等所用的水。实验用水对环境监测来说更具特殊的重要性,因为环境监测中所测定组分的浓度都很低,因此实验用水应不含待测组分,或者说要求水中所含待测组分的浓度和试样中的浓度相比较,必须是可以忽略不计的。

当实验用水中含有待测组分,则将影响测定结果,使之偏低。

1.1 无酚水的制备与保存

该方法要求的实验用水应为无酚水,主要用于试剂配制、稀释水样、容量瓶及比色管定容。较常用的制备方法为:在蒸馏水中加入氢氧化钠使水呈碱性,并滴加高锰酸钾溶液至紫红色,移入蒸馏瓶中加热蒸馏,收集馏出液备用。需要注意的是:无酚水最好贮于硬质玻璃瓶中,密封放置,减少吸入空气中的二氧化碳和其它杂质^[2-3]。无酚水不宜贮于塑料容器内,还应避免与乳胶管或橡皮塞接触,因为此类制品往往含有酚类等有机物。

1.2 无酚水与蒸馏水的差别

由于无酚水制备工艺繁琐,成本高,因此使用普通蒸馏水代替无酚水进行试剂配制、样品分析等工作,由于环境监测中所测定组分的浓度都很低,这样就会造成较大的系统误差。空白实验的吸光度对比值见表 1。

表 1 蒸馏水与无酚水的空白实验吸光度值对比

编号	1	2	3	4
蒸馏水	0.034	0.033	0.034	0.033
无酚水	0.005	0.004	0.004	0.003

从表 1 看出用普通蒸馏水做空白的吸光度值远远大于用无酚水做空白的数值,将会影响测定结果。这仅仅是用蒸馏水做空白实验的误差,如果试剂配制、水样稀释、定容等都用水,实验误差还会大大增加,所以不能用普通蒸馏水作挥发酚测定的实验用水。

1.3 无酚水的替代用水

炼化厂一般都建有水处理装置,主要生产除盐水,用于动力车间的锅炉用水,除盐水工艺为新鲜水→砂滤→中砂过滤器→活性炭过滤器→精密过滤器→反渗透→阳床→阴床→除盐水,在此过程中去除了杂质和阴阳离子,其中的阴床出水呈中性,水质较好。基本数据为:pH 为 7.2~7.3,电导 $<1\mu\text{S}/\text{cm}$,硅酸根 $<100\mu\text{g}/\text{L}$,硬度基本为 0,在实践中发现用此水做空白实验,完全可以满足实验要求。除盐水与无酚水的空白实验吸光度对比可见表 2。

表2 除盐水与无酚水的空白实验吸光度对比

编号	1	2	3	4
除盐水	0.004	0.003	0.003	0.003
无酚水	0.005	0.004	0.003	0.004

由表2可知:用除盐水做空白实验,吸光度与无酚水做空白的吸光度很接近。除空白实验外,用除盐水代替无酚水,进行挥发酚标样的测定实验,采用国家标准物质研究中心生产的氨氮标样做实验,数据的平行性和准确度都很好,实验室内相对标准偏差小于0.4%。由于阴床出水为生产用水,操作简便、出水量大,成本低,每天都有新鲜的除盐水制出,使用方便,在工作中完全可以作为挥发酚项目的实验用水。可以大大降低无酚水的制备成本和工作量。

2 进行蒸馏预处理的技术要求

蒸馏的作用有:分离出挥发酚、消除颜色、浑浊和金属离子等干扰。

蒸馏是影响检测结果准确性的重要因素,正确的蒸馏过程为:量取250 mL水样置于蒸馏瓶中,加入小玻璃珠以防暴沸,加入两滴甲基橙指示剂,用磷酸溶液调节至pH=4后加5.0 mL硫酸铜溶液,加热蒸馏,至馏出液225 mL时,停止加热,放冷,向蒸馏瓶中加25 mL水,继续蒸馏至馏出液为250 mL为止。

由于添加25 mL水的操作过程有难度,在实际工作中,有分析人员在蒸馏中,省掉了这一步,或在蒸馏前加入250 mL水样和25 mL水,直接蒸馏至250 mL馏出液。这两种做法都是错误的,对测定结果产生不可忽略的误差。以测定酚标样为例,分析这两种做法与正确操作之间的差别。

发现不添加25 mL水的回收率低,误差较大,主要原因是蒸馏未进行完全;蒸馏前添加25 mL水会降低回收率,这两种做法都对实验结果产生了较大误差。因此应严格执行实验步骤,减少方法误差。

蒸馏时有两种情况使测定结果远大于实际结果,造成严重的假象。一种是溶液蒸干,这种情况会引起干扰物挥发,产生干扰;另一种是发生突沸现象,由于受热不均匀或样品中存在干扰物质,蒸馏中的样品会因突然暴沸使水样顺着冷凝管直接进入馏出液中,从而使馏出液混浊,比色结果变大。所以,蒸馏时要避免以上两种现象的发生。

3 加试剂进行显色时的要求

◆ 4-氨基安替比林萃取液萃取4-氨基安替比林在存

放时易潮解、氧化、分解成安替比林红,用它做显色剂时底色较深,空白值较大,影响检测结果的准确度^[4-5]。4-氨基安替比林溶液配制后应先进行萃取提纯,经处理后的溶液用于比色分析,可降低其吸光度。实验可知:采用三氯甲烷或苯提纯可达到降低空白值的目的。实验室常用三氯甲烷进行提纯^[6],加三氯甲烷5~6 mL于4-氨基安替比林中萃取,如果萃取后4-氨基安替比林仍显黄色,可再萃取一次。通过比色实验可知,萃取后的4-氨基安替比林溶液空白值大大减小。

◆ 试剂加入注意事项:加试剂的过程中,每一步都要混匀,次序不能颠倒,而且加入量一定要准确无误。试剂加入量的多少对空白值的影响很大。4-氨基安替比林加入量偏多使测定值偏大,反之则偏小;铁氰化钾加入量不够,使测定结果偏低。待所有试剂加完并充分摇匀后,放置10 min,保证酚类化合物与4-氨基安替比林反应完全。并且为保证测定结果准确,标准溶液和样品的反应时间、反应温度应尽可能一致。

4 标准曲线制作的方法改进

现行专业书籍^[4]中酚标准溶液的配制为:称取1.00 g无色苯酚溶于水,配制苯酚标准贮备液,用硫代硫酸钠标定出贮备液的准确浓度,在用移液管稀释至0.010 mg/mL的标准中间液,取酚标准中间液进行校准曲线绘制。

以实际工作中使用的贮备液为例,标定其浓度为1.035 mg/mL,用水稀释至0.010 mg/mL、1000 mL,计算应用移液管移取的体积为:

$$V \approx 9.66 \text{ mL}$$

即用10 mL刻度移液管,取9.66 mL贮备液稀释至1000 mL容量瓶中。体积估读过程中,极易产生误差。

如果用10 mL大肚移液管准确吸取10.00 mL、浓度1.035 mg/mL贮备液,稀释至1000 mL容量瓶中,则苯酚标准中间液浓度c为0.01035 mg/mL,以此溶液进行标准曲线绘制,系统误差小,精确度更高。

在这一过程中,因贮备液的标定数值很难控制,用移液管量取配置中间液时,很容易产生人为误差。如果将标好的贮备液直接稀释100倍得到中间液,就能得到一个准确值,以此绘制的曲线也更准确。现在计算校准曲线是在微机上直接完成,避免了繁琐、容易出错的计算过程,因此苯酚标准贮备液直接稀释100倍得到的苯酚标准中间液,可以使溶液浓度更精确,稀释操作更简单,是一种既实用又准确的方法。

(下转第52页)

针对目前应急装备应对能力强、环境适应性差的问题,今后应大力研发应急能力强、环境适应性强的技术产品,为应对大规模溢油事故提供充分的技术支持。

◆ 加强应急处置新技术、新产品研究,提高应急效率 一方面要努力通过研究突破现有技术应急效率低的技术瓶颈,另一方面应努力开拓新的研究思路,如研究新材料、新的生物处置方法等,提高应急效率,增强应急能力。

◆ 加强快速机动应急装备的研制,提高应急响应速度 现有应急装备机动能力可应对近海岸或港口溢油事故,在应对远距离突发事件时反应较慢,需要深入研究更快的机动应急装备,从而提高应急响应速度。

◆ 加强区域合作机制研究,促进资源共享和区域协作 随着溢油规模的扩大,一个国家的应急处置能力严重不足,应加强高风险区域国际合作机制研究,构建应急资源共享和应急联动体系,以提高区域应对能力。

6 结束语

海洋溢油会导致严重的海洋污染和生态灾难,应急处置是人类应对此类灾难最后的防线。现有的溢油应急手段主要有物理、化学和生物三类方法,能够应对较小规模的溢油事故,但在应对较大规模海洋溢油时存在应急能力有限、响应速度不快、环境适应性不强的缺陷,而且处置方法本身也存在效率低、二次污染等问题,需要在提高现有技术处置能力、研发新技术、提高机动能力、形成区域合作机制等方面开展深入研究,以应对日益增大的海洋溢油事故风险,保护脆弱的人类家园。

(上接第 48 页)

5 结论

◆ 在挥发酚的测定实验中,一定要使用无酚水或等质量的实验用水进行试剂配制和样品测定,减少系统误差。

◆ 一定要按照操作规程进行蒸馏预处理。

◆ 4-氨基安替比林溶液建议用三氯甲烷提纯后使用,并严格控制比色时间及温度。

◆ 在实验室自行配制酚标液绘制曲线时,应用 10.00 mL 的大肚移液管将标好的贮备液直接稀释 100 倍得到中间液后,再进行实验和计算。

参考文献

[1] 原国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].北

参考文献

- [1] 环球时报-环球网.墨西哥湾漏油周六或抵美国海岸 沿海数州设水栅 [EB/OL]. <http://news.sohu.com/20100427/n271785996.shtml>, 2010-04-27.
- [2] 中国日报.近海采石油 奥巴马需要冷静一下 [EB/OL]. <http://news.sina.com.cn/w/2010-05-05/051217462571s.shtml>, 2010-05-05.
- [3] 解放军报.奥巴马说墨西哥湾原油泄漏灾难“前所未有” [EB/OL]. <http://news.sohu.com/20100504/n271900604.shtml>, 2010-05-04.
- [4] 赵亚冰,林斌.海上溢油事故的警示及防备措施[J].青岛远洋船员学院学报,2004,25(1):15-17.
- [5] 雅虎网.韩国海岸发生万吨级溢油 [EB/OL]. <http://www.coes.org.cn/shownews.asp?id=95>.
- [6] 中国海油石油报.我国海上溢油事故的现状和应对措施 [EB/OL]. <http://www.cnooc.com.cn/data/html/news/2007-06-12/243291.html>, 2007-06-12.
- [7] 柳婷婷,田珊珊.海上溢油事故处理及未来发展趋势 [J].中国水运(理论版),2006,11:27-29.
- [8] 濮文虹,周李鑫,杨帆,等.海上溢油防治技术研究进展 [J].海洋科学,2005,29(6):73-76.
- [9] 夏文香,林海涛,李金成,等.分散剂在溢油污染控制中的应用 [J].环境污染治理技术与设备,2004,5(7):39-43.
- [10] 刘广强,耿红,史光宝.水上溢油清除方法研究 [J].中国水运,2010,2:32-33.
- [11] 郑建中,王静,王晓燕.不同类型海岸的溢油清理方法 [J].环境工程学报,2008,2(4):557-563.

(收稿日期 2010-07-19)

(编辑 袁立凡)

京:中国环境科学出版社,2002,10.

- [2] 吴小伟.痕量环境水质指标分析条件的改进 [J].南京工业大学,2004,16(2):15-16.
- [3] 侯林丽.浅谈挥发性酚测定的质量控制 [J].化工环保,2002,6(4):13-14.
- [4] 吴任宇.浅谈挥发酚类测定中的几个关键问题 [J].石油化工环境保护,2005,22(3):59-60.
- [5] 朱霞.水体中挥发酚类测定方法的比较 [J].青海环境,2008,8(2):84-87.
- [6] 高明勇.4-氨基安替比林分光光度法测定水中挥发酚常见问题探讨 [J].滁州职业技术学院学报,2009,9(2):23-24.

(收稿日期 2010-06-30)

(编辑 李娟)