

• 研究报告 •

在线液膜萃取富集流动注射分光光度法 测定水中痕量对硝基苯酚

李 蛟¹, 何 燕²

(1. 山东理工大学材料科学与工程学院, 山东 淄博 255049, 2. 淄博市第十七中学, 山东 淄博 255049)

摘要: 介绍了选用无毒性的磷酸三丁酯为流动载体, 煤油为膜溶剂的支撑液膜萃取体系, 建立了支撑液膜在线萃取富集流动注射分光光度法测定水中痕量对硝基苯酚的新方法。通过对实验条件的优化选择, 得出该方法的检测限为 0.002 mg/L, 线性范围为 0.005 mg/L ~ 0.05 mg/L。该方法应用于废水中对硝基苯酚的检测, 结果满意。

关键词: 对硝基苯酚; 流动注射; 液膜萃取; 废水

中图分类号: O 657.3 文献标识码: A 文章编号: 1006-2009(2005)04-0013-03

To Detect Trace p-nitrophenol in Water with On-line Liquid Membrane Extraction and Enrichment and Flow Injection Spectrophotometry

LI Jiao¹, HE Yan²

(1. Materials and Engineering School, Shandong Institute University, Zibo, Shandong 255049, China;

2. Zibo 17th Middle School, Zibo, Shandong 255049, China)

Abstract To detect trace p-nitrophenol in water with on-line liquid membrane extraction and enrichment and flow injection spectrophotometry. When the lineal regression equation was detection limit was 0.002 mg/L, lineal limit was 0.005 mg/L ~ 0.05 mg/L.

Key words P-nitrophenol; Flow-injection; Liquid-membrane extraction; Waste water

对硝基苯酚 (PNP) 一般是经对硝基氯苯水解制得, 其生产过程会产生大量高浓度的对硝基苯酚废水, 若直接排放, 会严重污染自然环境, 影响人类生存。目前, 对硝基苯酚已被美国等国家列入优先污染物, 其测定方法有分光光度法^[1]、荧光法^[2]和极谱法^[3]等。但上述方法大多属于手工操作, 不仅费时、费试剂, 操作繁琐, 而且检测时会出现基体干扰严重, 选择性差等问题。

采用中空纤维管型支撑液膜 (HFSLM) 萃取技术与流动注射分析技术相结合建立的流动注射液膜萃取分光光度法, 可成功用于水中痕量污染物的检测, 曾利用该法进行水中痕量苯胺和六价铬离子的检测, 取得较好效果^[4], 现用该法测定污染河水中对硝基苯酚, 结果满意。

1 实验

1.1 主要仪器和试剂

FIA-2400型流动注射分析仪, 752紫外光栅分光光度计, XWTD-204型台式自动平衡记录仪, HP 8453 二极管阵列分光光度计 (190 nm ~ 950 nm), 聚四氟乙烯中空纤维管 (PTFE, 内径 1 mm, 孔隙率 60%), 液膜萃取装置 (见图 1); 1 g/L 对硝基苯酚贮备液 (于 4℃ 下避光保存), 民用煤油, 磷酸三丁酯 (TBP, AR), 盐酸和氢氧化钠 (AR)。(配制试剂及实验用水均为二次蒸馏水)

1.2 支撑液膜萃取装置

在线液膜萃取富集流动注射分光光度法的支撑液膜萃取装置见图 1。

收稿日期: 2004-09-09; 修订日期: 2005-05-19

作者简介: 李 蛟 (1976-), 男, 山东德州人, 讲师, 硕士, 从事膜材料及膜分离技术的研究。

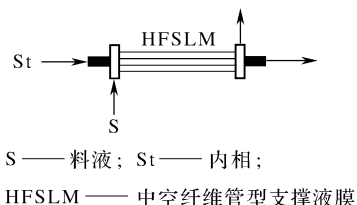
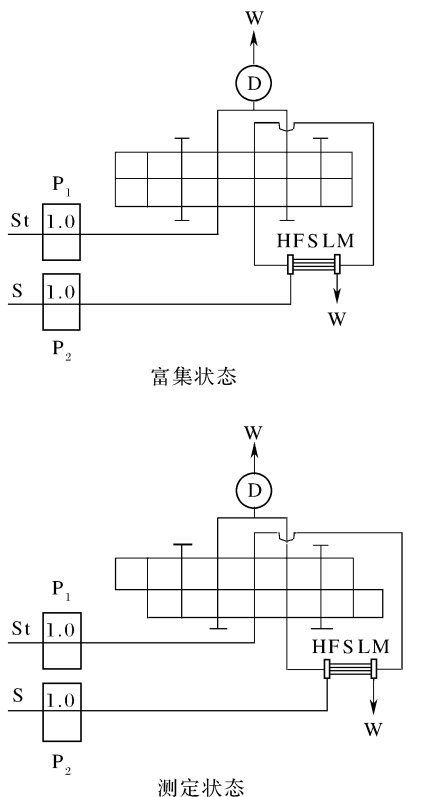


图 1 支撑液膜萃取装置

1.3 实验方法

实验所用流路见图 2。



S —— 料液; P₁, P₂ —— 蠕动泵;
HFSLM —— 中空纤维管型支撑液膜;
St —— 内相; D —— 检测器; W —— 废液

图 2 HFSLM - FA 流路

用内径为 1.0 mm PTFE 管按图 1 和图 2 连接流路, 再用图中参数调节各通道流速。当八通道阀处于富集状态时, 进行样品的萃取与反萃取, 阀门调到检测状态, 进行内相反萃取液待测物品的检测。在所选波长处测定酚钠吸光度, 以相对峰高进行对硝基苯酚的定量测定。

2 结果与讨论

2.1 波长选择

当 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液中的 1 mg/L 对硝基苯酚标液在 190 nm ~ 600 nm 之间时, 用 HP 8453 二极管阵列分光光度计光谱扫描, 以寻找合适的分析波长, 结果见图 3。

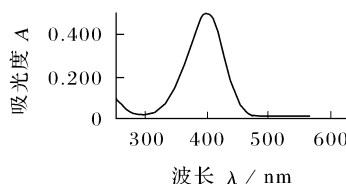


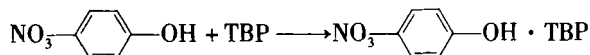
图 3 1 mg/L 对硝基苯酚标液在 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液中的吸收光谱

图 3 表明, 对硝基苯酚在 400 nm 处有很强的吸收峰, 实验选择的分析波长为 400 nm。

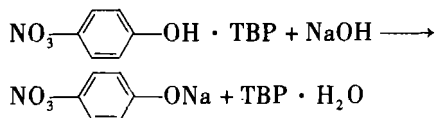
2.2 TBP 迁移对硝基苯酚的机理^[5,6]

TBP 是中性磷氧类萃取剂, 其结构中 P=O 键的氧提供孤对电子的能力较强, 属于中强 Lewis 碱, 而对硝基苯酚则是较为典型的 Lewis 酸。因此, 利用 TBP 萃取对硝基苯酚, 可以得到较好的萃取效果, 同时, 由于萃取过程对溶剂物性的要求, 在使用 TBP 时需用煤油稀释。在利用 HFSLM 富集分离对硝基苯酚时, 含有 TBP 的膜相具有两个作用, 且是同时进行: 一个是对硝基苯酚在膜相中溶解扩散传递; 另一个是用 TBP 为流动载体促进迁移。

当膜相与外相接触时, 呈中强 Lewis 碱性的 TBP 在膜相和外相的界面上, 与呈 Lewis 酸性的对硝基苯酚发生络合反应:



由于络合物易溶于膜相, 它会从膜内高浓度的外侧向低浓度的内侧扩散迁移, 当达到膜相和內相的界面时, 便与內相中的氢氧化钠发生解脱反应:



所形成的酚钠不溶于膜相, 而是稳定在內相, 但反应生成的自由 TBP 会在浓度差的推动下向外侧扩散。由于流动载体 TBP 在膜相内反复穿梭, 促使对硝基苯酚反浓度梯度从外相迁入內相, 以达到分离富集的目的。因此, 有效控制内外相 pH 值

是决定液膜最佳萃取的关键。

2.3 内外相 pH 值的影响

在考虑了强酸、强碱对膜稳定性影响的基础上,对内相 pH、外相酸度进行了研究,实验结果表明,当内相 pH 值为 13.0 外相盐酸浓度为 1 mol/L 时,可得到最佳测定结果,故该实验选择氢氧化钠 (pH = 13.0) 溶液为内相,1 mol/L 的盐酸溶液为外相。

2.4 TBP 体积分数的影响

该实验研究了作为载体的 TBP 对对硝基苯酚迁移速率的影响。当 TBP 载体的体积分数为 20% ~ 30% 时,相对峰高会随 TBP 载体增加而增加,当 TBP 载体的体积分数高于 30% 时,相对峰高则随着载体的增大而缓慢减小,产生这种现象的主要原因在于 TBP 载体过大,容易引起膜相粘度的升高,或产生较多具有低扩散系数的络合物聚集体,从而阻碍了对硝基苯酚的膜内迁移,导致对硝基苯酚迁移速率的下降。因此,该实验 TBP 载体的比例选择了 30%。

2.5 富集时间的影响

研究表明,富集时间在 0 min ~ 13 min 范围内,相对峰高随着富集时间增加而迅速升高,13 min 后,相对峰高增加缓慢,趋于平稳,此时,萃取效率达到最佳,方法的灵敏度可得到有效提高,故该实验选择的富集时间为 13 min。

2.6 膜的稳定性

在相同实验条件下测定,研究膜的稳定性。结果显示,在新膜制成后的 48 h 内,该液膜具有很好的稳定性,可用于对硝基苯酚的检测,超过 48 h 液膜的稳定性会随着时间的延长而下降。这是因为膜相中的 TBP 与煤油在水中都存在一定的溶解度,随着时间的延长都会有不同程度的流失。因此,解决好 TBP 与煤油在膜内的停留时间问题,可有效延长膜的稳定性。

2.7 方法的线性范围、检测限及重现性

按实验方法,测定对硝基苯酚标液,对硝基苯酚质量浓度在 0.005 mg/L ~ 0.05 mg/L 范围内,与相对峰高有良好的线性关系。线性回归方程为 $H = 277.46x + 4.1915 (r = 0.9999)$,方法检测限 (3 倍噪音) 为 0.002 mg/L。对 0.01 mg/L 的对硝基

苯酚标液进行 11 次平行测定,其相对标准偏差 (RSD) 为 3.3%。

2.8 共存离子的影响

在最佳实验条件下测定 0.01 mg/L 的对硝基苯酚标液,当测定的相对误差不超过 $\pm 5\%$ 时,水中常见共存离子允许量为: 10 000 倍的 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} ; 5 000 倍的 K^+ 、 Na^+ 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mo(VI) ; 2 000 倍的 Mn^{2+} 、 Hg(II) 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 和 1 000 倍的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 。此外,对于水中常见有机干扰物苯、甲苯、一氯苯、苯胺、乙酸和乙酯而言,正常浓度时不干扰对硝基苯酚的检测。

2.9 准确度

取一定量水样,调节酸度,加水稀释至 50 mL。按文中方法对水样进行平行和加标回收测定,分析结果见表 1。

表 1 样品测定结果

样 品	测定均值	RSD ^①	加入量	测定总量	回收率
	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	%	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	%
城南受污河水	0.0072	5.4	0.02	0.0281	104
工厂废水	0.0125	6.8	0.02	0.0318	96.5

① $n = 5$

由表 1 可见,该方法的准确度和精密度均较好。

【参考文献】

- [1] 范华均,张薇,晏蓉,等. 偏最小二乘光度法同时测定多种酚的研究及应用 [J]. 高等学校化学学报, 1994, 15(9): 1305-1308.
- [2] 王志恒,张继华,刘军,等. 还原荧光法测定水和废水中的对硝基酚 [J]. 分析化学, 1993, 21(5): 581-583.
- [3] 张利华,韦进宝. 废水中对硝基苯酚的极谱测定法 [J]. 环境污染与防治, 1999, 21(2): 42-44.
- [4] 李蛟,柳仁民. 支撑液膜在线萃取富集流动注射分光光度法测定水中痕量苯胺 [J]. 分析化学, 2002, 30(8): 915-919.
- [5] 杨义燕,杨天雪,戴猷元,等. 磷酸三丁酯 (TBP) 对苯酚的络合萃取 [J]. 环境化学, 1995, 14(5): 410.
- [6] 汪家鼎,陈家镛. 溶剂萃取手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 998-1001.