

靛红褪色光度法测定废水中苯酚

唐清华, 王玉宝, 陈玉静

(烟台师范学院化学与材料学院, 山东 烟台 264025)

摘要: 基于 $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲介质中, 痕量苯酚对高碘酸钾氧化靛红反应有催化作用, 建立了测定废水中苯酚的催化动力学方法。优化了试验条件, 讨论了缓冲溶液酸度、试剂体积、加热时间和反应温度对试验的影响。方法在 $0.08 \text{ mg/L} \sim 2.0 \text{ mg/L}$ 线性关系良好, 检出限为 $5.3 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$, 加标回收率为 $97.6\% \sim 103\%$, 实际样品测定结果与 4-氨基安替比林法对照, 结果令人满意。

关键词: 分光光度法; 靛红; 苯酚; 废水

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2006)05-0025-02

Determination of Trace Phenol in Waste Water by Spectrophotometric

TANG Qing-hua WANG Yu-bao, CHEN Yu-jing

(The School of Chemistry and Material Science, Yantai Normal College, Yantai, Shandong 264025, China)

Abstract Based on cushion material in $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ solution, the trace Phenol has catalysis to KIO_4 sepectrophotometric reaction and we constructed the catalysis dynamic method to determine trace phenol in water. This paper optimized experiment condition, discussed the influence such as the acidity of cushion solution, reagent volume, heating time and reaction temperature to the experiment. The linear relation was well with the range of $0.08 \text{ mg/L} \sim 2.0 \text{ mg/L}$ in this method, and the detection limit was $5.3 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ as well as the returns-ratio of adding the sign is $97.6\% \sim 103\%$. The method had been applied to determine phenol in water samples with satisfactory results.

Key words Spectrophotometry; Isatin; Phenol; Waste water

酚类化合物为第二大类环境污染物, 来源于化工、冶金、造纸等工业污水和农药降解物^[1]。长期饮用被酚污染的水, 可引起头晕、贫血及各种神经系统症状。酚类污染物中主要为苯酚, 其测定方法有 4-氨基安替比林法^[2,3]、紫外光谱法^[4]、极谱法^[5]、流动注射光度法^[6]等。动力学光度法测定苯酚^[7]依据动力学反应的阻力作用而建立。今基于 $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲介质中, 痕量苯酚对高碘酸钾氧化靛红反应有催化作用, 建立了一种测定苯酚的催化动力学新方法, 该方法简便、快速, 适用于工业废水中苯酚的测定。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

7200型可见分光光度计, 尤尼柯-上海仪器

有限公司; HH-S 恒温水浴锅, 金坛市恒丰仪器厂; FC-204 电子天平, 上海精密仪器有限公司天平厂。

苯酚标准溶液: 称取 0.2500 g 苯酚定容于 250 mL 容量瓶中, 得 1.0 g/L 苯酚储备液, 使用前稀释至 1.0 mg/L ; 250 mg/L 靛红水溶液; 0.01 mol/L 高碘酸钾 (KIO_4) 溶液; $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液, pH 值为 7.25 ; 25 g/L 盐酸羟胺溶液; 所用试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 试验方法

在两支 25 mL 具塞比色管中分别加入 2.0 mL 靛红水溶液、 1.0 mL 磷酸盐缓冲溶液, 其中一支加

收稿日期: 2006-04-25 修订日期: 2006-06-14

基金项目: 鲁东大学科研基金资助项目 (20052903)

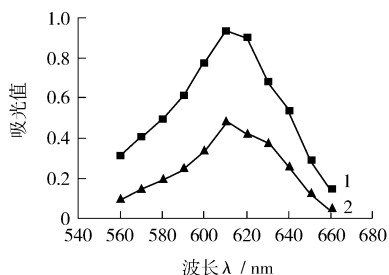
作者简介: 唐清华 (1964-), 女, 山东乳山人, 讲师, 本科, 从事实验室分析工作。

入一定量的苯酚标准溶液(吸光值为 A), 另一支不加催化剂(吸光值为 A_0), 然后各加入 2.5 mL KIO_4 溶液, 用蒸馏水定容, 混匀。在 55 °C 恒温水浴中加热 15 min 后取出, 冷水流中冷却 3 min, 并加入 2.0 mL 盐酸羟胺溶液终止反应。以蒸馏水为参比, 用 1 cm 比色皿在波长 610 nm 处分别测定催化反应体系和非催化反应体系的吸光值 A 和 A_0 , 并计算 $\Delta A = A_0 - A$ 。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

催化反应体系和非催化反应体系的吸收曲线见图 1。从图 1 可知, KIO_4 能氧化靛红而使其褪色, 加入苯酚可使反应速度加快, 起催化作用。试验结果表明, 两种体系的最大吸收波长均为 610 nm, ΔA 的最大值也对应于 610 nm 处, 故选择 610 nm 作为测定波长。



1——2.0 mL 靛红溶液 + 2.5 mL KIO_4 溶液 + 1.0 mL 磷酸盐缓冲液; 2——1.5 μ g 苯酚

图 1 吸收曲线

2.2 缓冲溶液酸度的影响

按试验方法, 改变试液的 pH 值, 考察缓冲溶液酸度对反应的影响。结果表明, 反应速率受 pH 值影响很大, 当 pH 值为 7.2 时效果最好。在 $KH_2PO_4 - Na_2HPO_4$ 、 $NaAc - HAc$ 、 $NH_2PO_4 - NaOH$ 3 种缓冲体系中选择, 发现 $KH_2PO_4 - Na_2HPO_4$ 效果最好。因此, 该试验选择 $KH_2PO_4 - Na_2HPO_4$ 缓冲体系, 体积为 1.0 mL。

2.3 试剂体积的选择

保持其他条件不变, 改变靛红和 KIO_4 的体积, 结果表明, KIO_4 体积为 2.0 mL ~ 3.0 mL 时, ΔA 值较大且相对稳定, 试验选择加入 KIO_4 2.5 mL; 靛红体积超过 2.0 mL 后, ΔA 值急剧下降, 故选择加入靛红 2.0 mL。

2.4 加热时间和反应常数

保持其他反应条件不变, 控制反应温度为 55 °C, 改变加热时间进行试验。结果表明, 加热时间在 5.0 min 内, 反应速度很慢; 在 5.0 min ~ 15.0 min, ΔA 值与反应时间呈良好的线性关系, 说明该反应为动力学零级反应; 超过 15.0 min, ΔA 值又逐渐减小。为了获得较高的灵敏度, 该试验选择加热时间为 15 min。根据加热时间曲线数据, 计算其回归方程为 $\Delta A = 0.0097t + 0.0793$, 相关系数 $r = 0.9938$ 由此计算出表观速率常数 $k = 1.62 \times 10^{-4} S^{-1}$ 。

2.5 反应温度和表观活化能

保持上述试验条件, 改变反应温度进行试验, 结果表明, 低于 25 °C, 催化作用不明显, 褪色反应很慢, ΔA 值很小; 高于 25 °C, 催化反应速率随温度升高明显加快, ΔA 值亦逐渐增大; 超过 55 °C, ΔA 值增加幅度减小。在 25 °C ~ 55 °C, ΔA 值与 $1/T$ 呈线性关系。为使吸光值处于一个合适的范围, 减小测量误差, 易于控制试验温度, 选择反应温度为 55 °C。根据 Arrhenius 公式, 取温度曲线直线部分 (25 °C ~ 55 °C) 的 $-\lg \Delta A$ 对 $1/T$ 作图, 得回归方程为 $-\lg \Delta A = 2.3929/T - 7.5468$ 相关系数 $r = 0.9941$, 表观活化能 $E = 45.82 kJ/mol$ 。

2.6 线性范围和检出限

在上述试验条件下, 改变苯酚质量浓度, 测定吸光值, 计算 ΔA , 用作图工具作图。结果表明, 苯酚质量浓度在 0.08 mg/L ~ 2.0 mg/L 与 ΔA 呈良好的线性关系, 回归方程为 $\Delta A = 0.0032 + 0.3256C$, 相关系数 $r = 0.9948$ 。测定 11 次空白, 相对标准偏差为 2.5%, 计算方法检出限为 $5.3 \times 10^{-3} mg/L$ 。

2.7 共存离子的影响及消除

在上述试验条件下, 测定 0.1 mg/L 苯酚体系, 分别加入不同量常见离子进行试验。控制相对误差在 $\pm 5\%$ 以内, 允许存在量为: K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、乙醇 1000 mg/L; NI^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、甲醇、乙醛 100 mg/L; Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 20 mg/L; 苯胺 3 mg/L。

2.8 实际样品测定与加标回收试验

取污染程度不同的工业废水样品若干份分别蒸馏^[8], 馏出液稀释至一定体积, 按该方法测定, 同时做加标回收试验, 并与 4-氨基安替比林法对照, 结果见表 1。

(下转第 34 页)

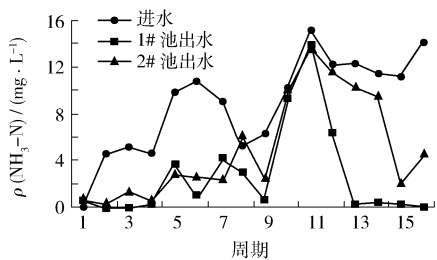


图 6 1# 渗池和 2# 渗池进、出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度

13 周期开始, 1# 渗池出水中 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度值明显低于 2# 渗池, 特别是 $\text{NH}_3\text{-N}$ 更明显, 出水浓度值低且稳定。造成这一差别的原因主要是由于从第 13 周期开始, 2# 渗池仍采取 1 d 淹水和 2 d 落干的方式运行, 而 1# 渗池则改为采取每天投配污水 4 次, 每 6 h 小时投配一次的方式运行。

试验结果表明, 增加单位时间内投配污水的次数, 减少了每次投配的污水水量, 降低了介质吸附饱和并产生污染物穿透的几率^[3]; 通过加大系统淹水和落干的频率, CRI 系统对污染河水 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果有了明显改善。

4 结论与建议

(1) CR 系统采用缩短淹水周期, 加大系统淹水和落干频率的运行方式适用于洗浴水、生活污水、污染河水, 对其的水质净化效果都表现出了明

显改善的优势。

(2) 室内试验和现场试验运行结果均表明, 通过改变运行方式, 缩短淹水周期, 增加单位时间内污水投配次数, 减少每次投配污水水量, 可以明显改善 CRI 系统的污染物去除效果。

(3) 在不降低水力负荷的前提条件下, 改善 CRI 系统的运行方式, 对水质净化效果、增强其实用性, 具有重要的理论意义和现实意义。缩短淹水周期为何能改善 CRI 系统的污染物去除效果, 此问题有待于进一步研究。

[参考文献]

- [1] 张金炳, 汤鸣皋, 钟佐燊. 人工快渗系统处理洗浴污水的试验研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20 (4): 539-543.
- [2] PAUEL S, MARKUS B. On site wastewater treatment with intermittent buried filters [J]. Wat Sci Tech., 1990 22(3/4): 93-100
- [3] M BOLLER, A SCHWAGER, JEUGSTER, et al. Dynamic behavior of intermittent buried filters [J]. Wat Sci Tech., 1993, 28(10): 99-103
- [4] 汪民, 吴永锋, 钟佐燊, 等. 污水快速渗滤土地处理 [M]. 北京: 地质出版社, 1993: 74-82
- [5] 刁凤鸣, 徐建平. 重铬酸钾分光光度法测定 COD 的改进 [J]. 环境监测管理与技术, 2003 15(3): 31.
- [6] 国家环境保护总局《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

本栏目责任编辑 李文峻

(上接第 26 页)

表 1 实际样品测定与加标回收试验结果 (n = 6)

| 样品 | 该方法测定值 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | RSD % | 4-氨基安替比林法测定值 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 加标量 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 回收率 % |
|----|---|-------|---|--|-------|
| 1 | 9.32 | 1.8 | 9.57 | 5.0 | 103 |
| 2 | 18.4 | 2.1 | 18.4 | 5.0 | 98.3 |
| 3 | 158 | 3.1 | 157 | 5.0 | 97.6 |

3 结论

利用苯酚对高碘酸钾氧化靛红的催化作用, 建立了测定废水中苯酚的新方法。该方法准确度和精度均较好, 测定结果令人满意, 具有实际应用意义。

[参考文献]

- [1] 郭滨华, 逢振杰. 工业污水中酚的光度测定方法研究概况

- [J]. 山东环境, 1999(4): 33-34.
- [2] 国家环境保护总局《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
- [3] 卢昌范. 用蒸馏水代替无酚水测定挥发酚 [J]. 环境监测管理与技术, 2004 16(6): 39
- [4] 张鸾. 紫外分光光度法检测污水中的酚 [J]. 嘉兴学院学报, 2002 14(6): 30-31
- [5] 倪翠芳, 王建华. 单扫描极谱法测定水中痕量苯酚 [J]. 分析实验室, 1999 18(6): 75-78.
- [6] 李俊峰, 张凤君, 党智敏, 等. 在线预浓集流动注射测定苯酚 [J]. 分析化学, 1996 24(3): 312-314
- [7] 杨景芝, 孙衍华, 周杰, 等. 催化动力学光度法测定痕量苯酚 [J]. 分析科学学报, 1997(13): 151-153
- [8] 《环境污染分析方法》科研协作组. 环境污染分析方法: 第二卷 有机物分析 [M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 1987: 190-194.