

· 监测技术 ·

变色酸比色法测定甲胺生产废水中甲醇

汪桂林, 高良敏, 宁桂兴, 程家迪

(安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南 232001)

摘 要:建立了变色酸比色测定甲胺生产废水中甲醇的方法,确定了最大吸收波长,优化了试验条件。方法在 0 mg/L ~ 7.00 mg/L 范围内线性良好,检出限为 0.07 mg/L,标准溶液测定的 RSD 0.9%,废水样品的加标回收率为 98.8% ~ 101%。

关键词:甲醇;变色酸比色法;甲胺生产废水

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2008)04-0037-03

Determination of Methanol in Methylamine Manufacturing Wastewater by Chromotropic Acid Spectrophotography

WANG Gui-lin, GAO Liang-min, NING Gui-xing, CHENG Jia-di

(College of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China)

Abstract: The method was established to determine methanol in methylamine manufacturing wastewater by Chromotropic acid spectrophotography. The maximum absorption wavelength was determined and experiment conditions were optimized. The results showed the good linearity was achieved in the range from 0 mg/L to 7.00 mg/L, detection limits 0.07 mg/L, RSD of standard solution 0.9%, recoveries of wastewater samples 98.8% ~ 101%.

Key words: Methanol; Chromotropic acid spectrophotography; Methylamine manufacturing wastewater

甲醇^[1]是一种重要的有机溶剂,在化工企业、油漆行业和实验室广泛应用。其挥发性强,具有毒性,能被皮肤吸收,致使视力模糊、眼发痛,严重时造成眩晕、呼吸困难、呕吐甚至死亡。甲醇蒸气在空气中的最高允许质量浓度为 260 mg/m³^[2]。常用的甲醇分析方法有变色酸法^[3-5]、气相色谱法^[6]、品红-亚硫酸法^[7]和高锰酸钾法^[8]等。目前,废水中甲醇的测定尚无标准方法。今试验研究了变色酸比色法测定甲胺生产废水中的甲醇,优化了反应条件。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

TU-1901型双光束紫外可见光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;HH-8型数显恒温水浴锅,SYZ-B型石英亚沸高纯水蒸馏器,江苏荣华仪器制造有限公司。

高锰酸钾-磷酸溶液:用适量去离子水溶解 3.0 g 高锰酸钾于 100 mL 容量瓶中,加入 15 mL 磷酸,稀释至刻度摇匀;0.5 g/L 甲醇标准溶液:取 1.00 g 甲醇溶于 100 mL 容量瓶中,再取 5.0 mL 稀释至 100 mL;200 g/L 亚硫酸钠溶液:取 20.0 g 亚硫酸钠溶于去离子水,稀释至 100 mL;5 g/L 变色酸溶液:取 0.5 g 变色酸溶解定容于 100 mL 去离子水中;浓硫酸(98%)。

1.2 试验方法

在 6 个 50 mL 比色管中分别加入 0 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.3 mL、0.5 mL、0.7 mL 甲醇标准溶液,用去离子水统一补至 10 mL,再加入 1.0 mL 高锰酸钾-磷酸溶液,反应 10 min。用胶头滴管滴加亚硫酸钠溶液,至溶液颜色恰好变为无色为止,

收稿日期:2007-10-30;修订日期:2008-05-04

作者简介:汪桂林(1980—),男,安徽巢湖人,在读硕士,主要从事水质监测与分析及废物资源化利用研究。

以还原过量的高锰酸钾。分别加入 1.2 mL 变色酸溶液、10 mL 浓硫酸,置水浴锅中于 70 恒温 30 min,冷却后定容、比色,绘制标准曲线。样品测定同标准曲线绘制步骤。

2 结果与讨论

2.1 最大吸收波长

配制 5.00 mg/L 甲醇标准溶液,加入 5 mL 浓硫酸,用该方法分别于 550 nm、560 nm、570 nm、580 nm、590 nm、600 nm、610 nm 波长处测定吸光值,结果见图 1。吸光值与波长拟合曲线方程为 $y = 5.56 \times 10^{-8} x^3 - 1.21 \times 10^{-4} x^2 + 0.084 x - 18.7$, $r^2 = 0.9991$ 。规划求解结果显示最大吸光值为 0.151,此时波长为 573 nm。该试验选择 570 nm 为最大吸收波长。

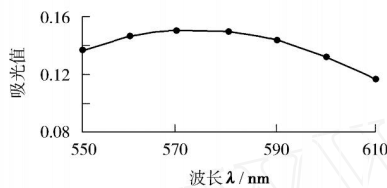


图 1 吸光值与波长拟合曲线

2.2 显色剂用量

在该试验中,变色酸显色剂是影响变色的关键。其杂质含量较高或存放时间较长时,必须精制提纯,可将变色酸溶于少量高纯水中,用盐析法重结晶。加变色酸时应敏捷快速,同时振摇试管,以防止呈色差异。呈色慢或样品溶液和标准系列均不显色时,可能是由于变色酸中含有杂质,或浓度过低,此时应增加其用量^[9]。试验表明,显色剂用量拟合曲线方程为 $y = 1.68 x^5 - 7.82 x^4 + 12.3 x^3 - 8.02 x^2 + 2.60 x - 0.089$, $r^2 = 0.9988$ 。规划求解结果显示最大吸光值为 0.74,此时显色剂用量为 1.18 mL。该试验选择加入变色酸溶液 1.2 mL。显色剂拟合曲线见图 2。

2.3 浓硫酸用量

浓硫酸的添加量会影响呈色,浓度过高会造成甲醛以外的物质呈色。加浓硫酸时应注意,勿使溶液温度上升过高。甲醇氧化在酸性条件下完成,酸度低于 1.0 mol/L 显色不完全,测定结果偏低,1.8 mol/L 时趋于稳定。文献 [10] 表明,在变色酸

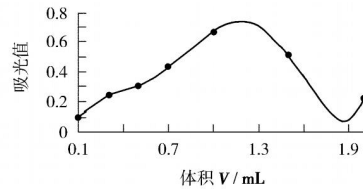


图 2 显色剂拟合曲线

与甲醛作用中,浓硫酸用量低于 8.0 mL 时,呈色不完全且不稳定,测定结果偏低;用量为 8.5 mL ~ 13.0 mL 时,呈色稳定,30 min 内不变色。

取浓硫酸 1 mL、3 mL、5 mL、7 mL、10 mL、12 mL、15 mL,进行 4 组试验,结果表明,当浓硫酸体积为 1 mL ~ 7 mL 时,由于酸度不够,呈色不稳定,反应不够完全,吸光值变化不明显;当浓硫酸体积为 10 mL 时,吸光值明显增大,是变色范围的转折点,之后趋于平稳。该试验选择加入浓硫酸 10 mL。浓硫酸体积对吸光值的影响见表 1。

表 1 浓硫酸体积对吸光值的影响

编号	吸光值						
	1 mL	3 mL	5 mL	7 mL	10 mL	12 mL	15 mL
1	0.010	0.018	0.085	0.151	0.807	1.08	1.25
2	0.011	0.018	0.102	0.174	0.944	1.14	1.43
3	0.010	0.013	0.093	0.156	0.882	1.12	1.35
4	0.012	0.020	0.084	0.146	0.775	1.04	1.21

2.4 标准曲线

用该方法测定 0 mg/L ~ 7.00 mg/L 甲醇标准溶液系列,以吸光值对质量浓度作标准曲线,回归方程为 $y = -0.14048 + 29.6504x$,相关系数 $r^2 = 0.9992$,线性关系良好。

2.5 检出限

用 1 mL 蒸馏水代替样品作空白试验,每天平行测定 3 份,共测定 4 d,标准偏差 $s = 0.013 \text{ mg/L}$ 。由公式 $L = 2\sqrt{2} \times t_f \times s^{[11]}$ 计算方法检出限为 0.07 mg/L,式中 t_f 根据单侧、显著水平 0.05,批内自由度查表为 1.86。

2.6 精密度试验

用该方法测定不同质量浓度的甲醇标准溶液 ($n = 4$),结果见表 2。

2.7 样品测定与加标回收试验

用该方法测定甲胺生产废水样品,并作加标回收试验 ($n = 4$),结果见表 3。

表 2 精密度试验结果

标准溶液	标准值 / (mg · L ⁻¹)	测定值 / (mg · L ⁻¹)				平均值 / (mg · L ⁻¹)	RSD / %
1	0.500	0.503	0.508	0.498	0.499	0.502	0.8
2	2.50	2.50	2.49	2.53	2.54	2.52	0.9
3	4.50	4.50	4.51	4.49	4.50	4.50	0.1
4	6.50	6.52	6.49	6.50	6.52	6.51	0.2

表 3 样品测定与加标回收试验结果

样品	测定值 / (mg · L ⁻¹)	加标量 / (mg · L ⁻¹)	加标后测定值 / (mg · L ⁻¹)			平均值 / (mg · L ⁻¹)	回收率 / %
1	1.38	5.50	6.79	6.82	6.89	6.91	99.5
2	2.38	4.00	6.26	6.40	6.41	6.25	98.8
3	2.14	3.00	5.12	5.24	4.99	5.28	101

2.8 干扰分析

醇类与高锰酸钾的氧化反应在该试验研究设定的条件下,甲醇仅被氧化成甲醛。选用的变色酸指示剂具有单一性、选择性和特殊性,只与甲醛生成紫色产物,与其他醇类、醛类不产生反应。甲胺生产废水中一甲胺、二甲胺、三甲胺和氨氮的含量较低,在测定过程中不产生干扰。

3 结论

采用变色酸比色法测定甲胺生产废水中的甲醇,灵敏度高,精密度与准确度均符合要求,方法简便实用,费用低廉,便于推广应用。在测定过程中,亚硫酸钠溶液应缓慢滴加至高锰酸钾溶液恰好褪色;浓硫酸应适量添加,避免过量后导致甲醛以外的物质呈色;显色液在 70 条件下加热 30 min 即可显色完全。

[参考文献]

[1] 王绍文,罗志腾,钱雷. 高浓度有机废水处理技术与工程应用 [M]. 北京:冶金工业出版社,2003.

[2] 修建亭. 从甲醇-异丙醇-水废液中回收甲醇的研究 [D]. 上海:东华大学,2005.
 [3] 徐菊芳. 变色酸法测定废水中的甲醇 [J]. 油气田环境保护, 2004, 14(3): 43 - 45.
 [4] 余波,戴小峰,张社,等. 变色酸分光光度法测定毕赤酵母发酵液中的甲醇含量 [J]. 上海大学学报, 2006, 12(4): 196 - 199.
 [5] 吴珉. 变色酸法测定空气中甲醇的改进 [J]. 环境监测管理与技术, 1997, 9(2): 38 - 39.
 [6] 魏洁. 循环水中氨、甲胺以及甲醇的测定 [J]. 河北化工, 2006, 29(12): 50 - 60.
 [7] 白夜波. 浅谈用变色法测定甲醇含量 [J]. 酿酒, 1999(1): 64.
 [8] 王振华. 高锰酸钾法测定废水中甲醇含量 [J]. 辽阳石油化工高等专科学校学报, 1999, 15(2): 29 - 31.
 [9] 国家质量技术监督局. GB/T 394. 2 - 94 酒精通用试验方法 [S]. 北京:中国标准出版社, 1994.
 [10] 郑慧敏. 变色酸比色法测定气体中甲醇的应用 [J]. 太原师范学院专科学校学报, 2002(2): 24 - 26.
 [11] 国家质量技术监督局. GB 17378. 2 - 1998 海洋监测规范 第 2 部分 数据处理与分析质量控制 [S]. 北京:中国标准出版社, 1998.

· 简讯 ·

江苏立法禁止生产粘土实心砖

《江苏省发展新型墙体材料条例(草案)》提交江苏省十一届人大常委会第四次会议一审。该法规草案旨在推广被称为绿色建材的新型墙体材料,以节约耕地和能源。

和传统的实心砖相比,新型墙体材料一般具有保温、隔热、轻质、节土、节能、利废、改善建筑功能等优点。但是目前江苏省新型墙体材料只占到墙体材料总量的 42%。省经贸委主任张吉生介绍,2007 年,全省生产粘土砖约 283 亿块,相当于毁地约 2 800 hm²,其中相当一部分是耕地良田。该年全省粘土砖生产总能耗高达 400 多万 t,如果全部生产新型墙体材料,能耗可以节约 60%以上。

摘自 www. jshh. gov. cn 2008 - 07 - 23