

聚合物-盐-水析相体系的液-固萃取光度法测定痕量酚

Spectrophotometric Determination of Trace Phenol by Liquid-Solid Extraction Based on Polymer- Salt-Water Phase Separation System

魏小平 李建平*
Wei Xiaoping Li Jianping

(广西地质环境监测总站 桂林市环城南路 541004)

(Guangxi Monitory Center of Geological Environment, Huancheng Nanyilu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 在 pH 值 9.5 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液中, 在高碘酸钾作用下, 苯酚与 4-安替比林反应生成红色的吲哚安替比林染料, 以聚乙二醇-1000 作为析相剂, 加入电解质硫酸铵后, 溶液分为两相, 红色染料被萃入有机相, 最大吸收波长为 495 nm, 吸光度与苯酚浓度在 0~1.25 $\mu\text{g/ml}$ 范围内呈线性关系 ($r = 0.9998$)。检出限为 0.002 $\mu\text{g/ml}$ 。方法已用于水样、煤油中苯酚的测定, 结果满意。对煤油样品的分析结果表明, 聚合物-盐-水体系析相萃取法能应用于水溶液中物质和有机溶剂中物质的分离和测定。

关键词 苯酚 痕量分析 液-固体系析相萃取法 光度法

中图分类号 O657.32

Abstract A novel method for the spectrophotometric determination of trace phenol is developed. Phenol is reacted with 4-antipyrine in the presence of potassium periodate in pH value 9.5 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ buffer solution, and produced indoxyl antipyrine, an orange dyestuff. Polyethylene glycol-1000 is used as an extractant. The organic polymer phase containing indoxyl antipyrine exhibits a maximum wavelength at 495 nm. There is a linear relationship between absorbance and concentration of phenol in the concentration ranging from 0 to 1.25 $\mu\text{g/ml}$. The correlation coefficient is 0.9998. The detect limit is 0.002 $\mu\text{g/ml}$. The method is applied to determine trace phenol in the water and kerosene and has satisfying results. It is suggested that the polymer-salt-water phase separation system could be used in the separation and determination of both organic pollutants in oil such as kerosene and pollutants in the water.

Key words phenol, trace analysis, liquid-solid extraction, spectrophotometry

环境监测中痕量待测组分往往含量很低, 一般分析方法的测定灵敏度难以满足要求, 因此人们常将溶剂萃取技术与分析方法相结合来提高测定的灵敏度。为避免有毒性有机溶剂的使用, 近年来人们研究开发了一种新的固-液相萃取法——聚合物-盐-水体系析相萃取法^[1], 该法不使用挥发性有机溶剂, 并具有分相迅速, 操作简便等优点。析相萃取法已大量用于金属离子的分离测定^[1~2], 应用于动力学光度分析也有报道^[3], 而用于环境分析中阴离子及有机物的测定尚未见报道。挥发酚是环境分析中的常测项目。痕量酚的测定方法主要有分光光度法^[4]、动力学分析法^[5]和色谱法^[6]。其中分光光度法因仪器装置简单、操作简便而应用广泛。常规的光度分析法对超痕量酚的测定

灵敏度不高, 因此需要先经蒸馏富集或有机溶剂萃取后再进行光度法测定。本文将聚合物-盐-水体系析相萃取法与光度法相结合, 建立了测定环境样品中痕量酚的析相萃取光度法。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

722 型分光光度计 (上海第三分析仪器厂)。

苯酚: 称取 1 g 精制苯酚溶解于 1000 ml 水中, 标定后存于冰箱中。苯酚标准贮备溶液的标定按文献^[4]进行。

4-安替比林溶液, 0.02 mol/L: 称取 0.4065 g 4-安替比林溶于水, 转至 100 ml 容量瓶中定容。

高碘酸钾溶液, 0.04 mol/L: 称取 2.30 g 高碘酸钾, 溶解后转至 250 ml 容量瓶中, 用水定容。

$\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液, pH 值 9.5: 称取 30 g

2001-10-26 收稿, 2002-02-21 修回。

* 桂林工学院应用化学系, 桂林, 541004。现为浙江大学化学系 2000 年博士生。

NH_4Cl 溶于适量水中,加入浓氨水 65 ml,定容于 500 ml,在酸度计上用 0.2 mol/L HCl 或氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值为 9.5。

聚乙二醇-1000 溶液, 50%。

以上试剂均为分析纯, 实验用水为蒸馏水。

1.2 实验方法

吸取适量苯酚标准溶液于 15 ml 萃取管中, 加入 0.02 mol/L 的 4-安替比林溶液 1.5 ml, 0.04 mol/L KIO_4 1.0 ml, 摇匀稍置片刻, 加入 2 ml pH 值 9.5 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液, 加水稀释至 10 ml。放置 1 min 后, 再加入 2 ml 50% 聚乙二醇-1000, 摇匀, 再加入 5~6 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固体, 盖上塞子, 振荡 30 s 后, 放置 5 min, 待溶液分为两相, 分离掉水相, 将有机相转入 1 cm 比色皿, 加入 1 滴 (约 0.04 ml) 水, 摇匀。以水作参比, 于 495 nm 处测定吸光度, 同时做空白试验, 计算 ΔA 。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

由图1可见, 在有机相中反应产物在 495 nm 处有最大吸收, 故本文选择 495 nm 作为测量波长。

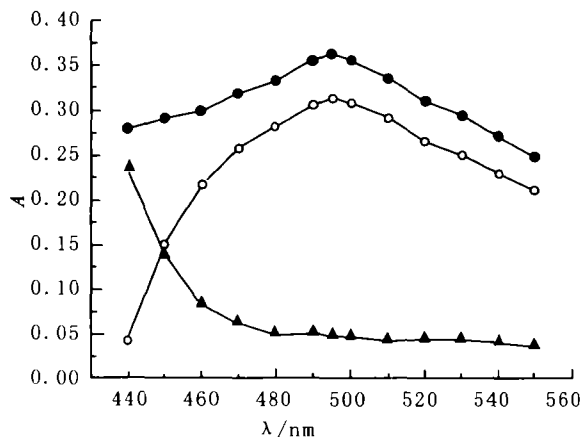


图1 吸收曲线

Fig.1 Absorption curve

▲: 空白溶液 (水为参比); ●: a+0.5 μg/ml 苯酚;
○: ΔA
▲: Blank solution (water); ●: a+0.5 μg/ml phenol;
○: ΔA

2.2 条件实验

2.2.1 聚合物的选择及浓度的影响

分别对聚乙烯吡咯烷酮、不同分子量的聚乙二醇进行试验, 采用聚乙烯吡咯烷酮和分子量大于 2000 的聚乙二醇时, 析出的有机相易产生浑浊, 分子量越大, 浑浊程度越大, 且分相所需时间越长。而采用聚乙二醇-1000 和聚乙二醇-600 时析出的有机相透明, 析相时间也较短, 分相明显, 萃取效果好。从聚合物的浓度来看, 聚乙二醇浓度低时, 析出的有机相体积较小,

但析相时间长, 因此综合考虑析相时间、有机相体积及有机相透明度等因素, 选择 50% 聚乙二醇-1000 2 ml 作为析相剂。

2.2.2 酸度的影响

实验发现, 苯酚与 4-安替比林在 KIO_4 氧化作用下的显色反应需在碱性介质中进行。本实验试验了 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 、硼砂- NaOH 两种缓冲溶液, 发现用 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液时分相效果比硼砂- NaOH 介质好。因此选择 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 介质, 同时试验其酸碱度的影响, 结果如图 2 所示, 由图 2 可以看出, pH 值在 9.5~10.0 之间 ΔA 最大, 本文选择缓冲溶液 pH 值为 9.5。

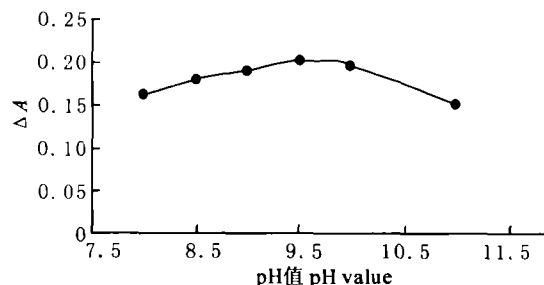


图2 酸度的影响

Fig.2 Effect of pH value

2.2.3 氧化剂的选择及其用量的影响

文献 [4] 采用 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 作氧化剂, 文献 [7] 则认为用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 效果更好, 本文同时试验了氧化剂 KIO_4 、 KBrO_4 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 发现用 KIO_4 作氧化剂空白值 A_0 较小, 且 ΔA 比用 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和其它氧化剂更大, 灵敏度更高。对 0.04 mol/L KIO_4 用量进行试验, 结果如图 3, 当其用量在 0~1.0 ml 之间 ΔA 逐渐增大, 说明氧化反应趋于完全, 当氧化剂用量大于 1.0 ml 后 ΔA 变化趋于平缓, 说明氧化已经完全, 因此实验中选择 0.04 mol/L KIO_4 用量为 1.0 ml。

2.2.4 4-安替比林用量的影响

改变 0.02 mol/L 4-安替比林用量进行试验, 结果见图 4, 由图 4 可见, 其用量在 0.5~1.5 ml 之间, ΔA 逐渐上升, 反应趋于完全, 当 4-安替比林用量为 1.5 ml 时, ΔA 最大; 在 1.5~2.5 ml 时有下降趋势。本文选择 4-安替比林的最佳用量为 1.5 ml。

2.2.5 硫酸铵用量的影响

实验中改变 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固体的用量进行试验, 当 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 用量为 1~5 g 时, 随其加入量的增大, 有机相由不析相到逐渐析相完全, 当用量在 5~6 g 时, ΔA 最大, 加入量大于 6 g 时, ΔA 有下降趋势。本文选择 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固体的用量为 5~6 g。

2.3 标准曲线与检出限

在上述选定的最佳实验条件下, 苯酚浓度在0~1.25 $\mu\text{g/ml}$ 范围内与 ΔA 呈线性关系, 线性回归方程为: $\Delta A = 0.001 + 0.960 \times C (\mu\text{g/ml})$, 线性相关系数 $r = 0.9998$ 。对空白溶液作11次平行测定, 计算标准偏差, 根据 $3 S_b/K$ 法求得检出限为 $0.002 \mu\text{g/ml}$ 。

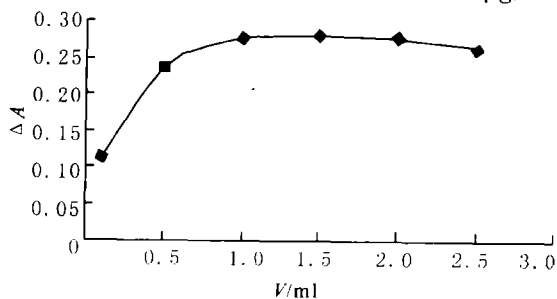


图3 氧化剂体积影响
Fig. 3 Effect of oxydant volume

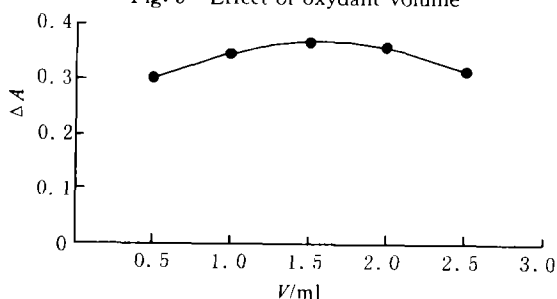


图4 4-安替吡啉体积影响
Fig. 4 Effect of 4-antipyrine volume

2.4 精密度

按实验方法对 $0.5 \mu\text{g/ml}$ 的苯酚作11次平行测定, 计算得标准偏差为 2.36% , 相对标准偏差 5.2% 。

2.5 共存离子的影响

按实验方法考察了20余种共存离子对 $0.5 \mu\text{g/ml}$ 苯酚测定的影响, 若给定误差范围为 $\pm 5\%$, 则下列离子的最大允许量(倍数)分别为: Cr^{6+} (2), Pd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 As^{3+} (20), Cd^{2+} (40), Cu^{2+} (50), Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Hg^{2+} (100), Co^{2+} (1000), Pb^{2+} 、 $\text{Mo}(\text{V})$ (3×10^1), Mn^{2+} (3×10^5), $\text{Ti}(\text{VI})$ (7×10^5), K^+ (1.4×10^6), NO_2^- (30), SO_4^{2-} (2×10^2), Cl^- (1×10^6); 此外, 部分有机物的允许量分别为: 苯甲酸 (1600), 苯胺 (850), 对硝基酚 (600), 邻氯苯酚 (320)。可见常见的共存物质不干扰苯酚的测定。若样品的成分复杂, 还可用常用的预蒸馏法^[1] 进一步进行分离。

3 样品分析

3.1 实际样品分析

将废水样进行过滤澄清, 取适量废水样品和含苯酚的煤油于15 ml 萃取管中, 按实验方法直接进行测定, 所得结果见表1。对于煤油样品, 析相后萃取管中

明显地出现了分相清晰的3层, 从上至下分别是煤油相、水相和萃取有机相。

表1 样品分析结果

Table 1 Analytical results of samples

样品 Sample	测定值 Observation ($\mu\text{g/ml}$)	平均值 Average ($\mu\text{g/ml}$)	RSD (%)	萃取法 Extraction ^[4] ($\mu\text{g/ml}$)
水样1 Sample water 1	0.37 0.34 0.36 0.32	0.348	6.38	0.32
水样2 Sample water 2	1.22 1.28 1.28 1.25	1.26	2.28	1.1
煤油 Kerosene	18.8 22.1 19.4 19.0	19.8	7.75	—

3.2 加标回收试验

取一定体积上述样品, 向其中加入适量标准溶液后, 按实验方法测其吸光度, 计算加标回收率, 结果见表2。

表2 加标回收试验结果

Table 2 The results of recovery

样品 Sample	原值 Before added (μg)	加入值 Addition (μg)	测得总量 Total observed (μg)	回收率 Recovery (%)
水样1 Sample water 1	0.695	0.30	0.976	93.7
		0.70	1.38	97.8
煤油 Kerosene	9.91	5.0	14.9	99.8
		7.5	16.9	93.2
		10.0	20.2	102.9

由表1、表2可见, 测定结果的准确度及精密度均较好, 同时在对煤油样品的测定中发现, 固液相间的分相非常迅速, 说明聚合物-盐-水体系析相萃取法不仅能应用于水溶液中物质的分离测定, 而且能用于有机溶剂中物质的分离和测定。

参考文献

- 李步海, 杨波. 吐温80-盐-水液-固萃取体系. 科学通报, 1990, 11(4): 336.
- 李步海, 邹群, 孙小梅. 聚合物-盐-水液-固萃取体系的研究现状与前景. 分析化学, 1998, 26(8): 1022.
- 魏小平, 李建平. 聚合物-盐-水析相体系液-固萃取动力学光度法测定痕量钴. 广西科学, 2001, 8(3): 189~191.
- 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会编. 水和废水监测分析方法. 第3版. 北京: 中国环境科学出版社, 1998. 407.
- 李建平, 张彦斌, 魏小平. 表面活性剂增敏动力学光度法测定酚. 分析化学, 1998, 26(5): 586.
- 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英编. 环境监测. 修订版. 北京: 高等教育出版社, 1998. 400.
- Kermasha S, Goetghebeur M, Dumont J. Determination of phenolic compound profiles in maple products by high-performance liquid chromatography. J Agric Food Chem, 1995, 43(3): 708.

(责任编辑: 蒋汉明)