

4-AAP 两波段光度法同时测定水中酚类和芳胺*

李美蓉 袁存光 冯成武

(石油大学炼制系, 山东东营 257062)

摘要 在 pH 为 5.5 的 $\text{HCl}-(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 介质中, 铁氰化钾和过二硫酸铵存在下, 用 4-氨基安替吡啉(4-AAP)两波段光度法可同时测定污水中 0.1—30 mg/L 的酚类和 0.008—3.0 mg/L 的芳胺。水样不需要预蒸馏和萃取操作, 石油类及 0.3 mg/L 以下的硫化物不干扰测定, Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 的干扰可用 EDTA 掩蔽消除。酚类和芳胺的水样加标回收率酚类为 98%—105%, 芳胺为 95%—105%。研究了 10 种酚和 13 种芳胺的测定灵敏度。

关键词 两波段光度法, 4-氨基安替吡啉, 酚类, 芳胺, 测定。

用 4-AAP 法测定污水中的挥发酚^[1]和芳胺^[2], 存在互相干扰的问题。已有的酚类和芳胺同时测定方法多为紫外导数光谱法^[3-5], 这些方法要求的仪器条件高, 不便普及使用。本研究在 pH 为 5.5 的 $\text{HCl}-(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 介质中, 用 4-AAP 两波段光度法同时、直接测定污水中酚类和芳胺。本方法使用普及的 721 型分光光度计, 可有效地消除金属离子及石油类的干扰。

1 实验部分

(1) 仪器及试剂 721 型分光光度计; pH-3C 型酸度计; HHS 型恒温水浴。

0.5% 4-AAP 溶液; 4% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液; 8% $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液; pH=5.5±0.1 的 $\text{HCl}-(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 缓冲溶液(总浓度 1 mol/L); 苯酚及苯胺储备液及 10 mg/L 标准使用液^[1]。所用试剂均为分析纯。

(2) 实验方法 水样用中速滤纸过滤除去悬浮物。取过滤水样适量(视含酚、胺量而定)于 50 ml 容量瓶中, 依次加入 10 ml $\text{HCl}-(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 缓冲液, 4 ml 0.5% 的 4-AAP 溶液, 2 ml 4% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液, 0.5 ml 8% $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液, 0.02 mol/L EDTA 溶液 5 ml, 定容。30℃ 水浴反应 30 min 后, 用 1 cm 比色皿于 721 型分光光度计上, 在酚类和芳胺各自相应的波长对(酚类为 500—554 nm, 芳胺为 538—

480 nm)处测定吸光度, 由对应的吸光度差值从相应校准曲线回归方程计算酚类和芳胺的浓度。

2 结果与讨论

2.1 实验条件选择

(1) 酚类及芳胺与 4-AAP 显色体系的吸收光谱及测量波长对 分别移取适量苯酚和苯胺标准使用液于 2 个 50 ml 容量瓶中, 按实验方法显色后, 于 UV-557 型分光光度计扫描二者的吸收光谱(见图 1)。由图 1 用作图法求得测量酚类的波长对为 500 nm—554 nm; 测定芳胺的波长对为 530 nm—480 nm。

(2) 介质条件的选择 用 HCl 、 NaOH 及 $\text{HCl}-(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 溶液控制反应体系的 pH 值, 实验了苯酚和苯胺在不同 pH 值时显色反应的灵敏度, 实验结果见图 2。

从图 2 看出, 酚在 pH7—9 间、胺在 pH 3.5—5.5 间灵敏度最高且 ΔA 基本不变。考虑到酚类和芳胺在同一体系中显色, 本实验 pH 值固定为 5.5。因 pH 值变化对二者的 ΔA 有较大影响, 需要将 pH 值严格控制在 5.5±0.1。在此 pH 下, 实验 HAc-NaAc 、 HCl 及 $\text{HCl}-(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 等缓冲体系对显色反应的影响, 结果除 HCl -

* 中国石油天然气总公司重点科学技术项目

收稿日期: 1996-05-30

(CH₂)₆N₄ 缓冲体系能使显色产物稳定外, 其它缓冲体系中的显色产物不稳定. 缓冲溶液用量的实验结果表明, 8—12 ml 的 1 mol/L HCl-(CH₂)₆N₄ 对酚类和芳胺的 ΔA 影响恒定. 本实验用 pH 为 5.5 $\pm$ 0.1 的 HCl-(CH₂)₆N₄ 缓冲溶液 10 ml.

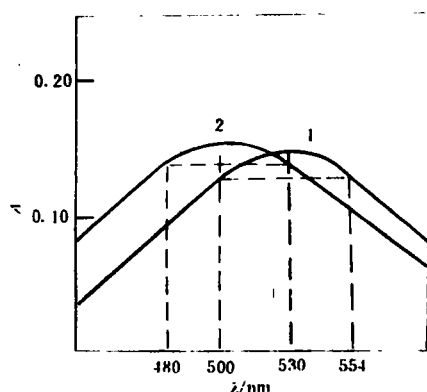


图 1 苯酚和苯胺的吸收光谱

1. 苯胺(1.8 mg/L) 2. 苯酚(4.0 mg/L)

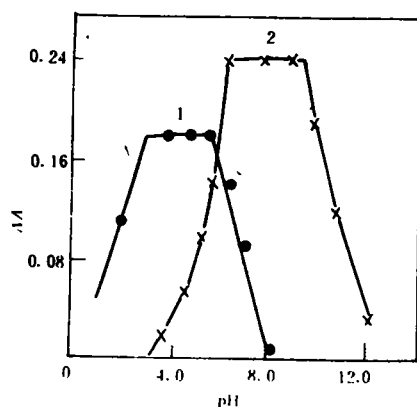


图 2 不同 pH 值时苯酚和苯胺的 ΔA

1. 苯胺(0.99 mg/L) 2. 苯酚(4.5 mg/L)

(3) 铁氰化钾及过硫酸铵的用量 铁氰化钾和过硫酸铵分别用作酚类和芳胺与 4-AAP 显色反应的催化剂^[6]和氧化剂^[2]. 二者单独使用均不能使酚类和芳胺共有的显色体系稳定. 固定其它试剂用量, 实验铁氰化钾和过硫酸铵用量对显色反应的影响, 结果为 8% 铁氰化钾用量在 0.3—10 ml, 4% 过硫酸铵用量 0.5—4.0 ml 范围, 酚类和芳胺的 ΔA 都最大且恒定. 本实验用 8% 铁氰化钾 0.5 ml, 4% 过硫酸铵 2.0 ml.

(4) 4-AAP 用量及反应温度 4-AAP 作为

显色剂, 其用量对显色反应影响很大, 实验结果 0.5% 的 4-AAP 溶液 3.0—7.0 ml ΔA 基本不变. 本实验用 0.5% 4-AAP 溶液 4.0 ml. 该显色反应室温下很慢, 40℃ 以上, 有色产物不稳定, 只有 30℃ 左右, 反应 30 min 后稳定, 稳定时间约 3 h.

2.2 各种酚类及芳胺的测定灵敏度

实验了 10 种取代酚在 500—540 nm 波长对、13 种芳胺在 530—480 nm 波长对时测定的 α 值(即 $\Delta A = \alpha c + b$ 式中的 α), 结果见表 1.

表 1 酚类和芳胺各在相应测量波长对处的 α 值/L · (mg · cm)⁻¹

酚类	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\alpha/500-540 \text{ nm}$
苯酚	500	0.013
间甲酚	500	0.019
邻甲酚	500	0.017
混合甲酚	500	0.010
对苯二酚	500	0.015
间苯二酚	520	0.001
邻苯二酚	535	-0.004
对氯苯酚		
对甲苯酚	420	-0.007
对硝基苯酚	500	0.001
芳胺	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\alpha/530-480 \text{ nm}$
苯胺	530	0.186
邻甲苯胺	530	0.068
对硝基苯胺	530	0.161
2, 4-二硝基苯胺	553	0.230
二甲苯胺	556	0.046
间甲苯胺	515	0.004
甲氧基苯胺	484	-0.029
间苯二胺	500	-0.002
间硝基苯胺	532	0.179
二苯胺	570	0.010
N, N-二甲基苯胺	550	0.001
甲酰胺苯胺	530	0.009
N, N-二甲基对甲苯胺	560	0.001

从表 1 看出, 苯酚、间和邻甲酚及对苯二酚, 间苯二酚及对硝基苯酚显色灵敏度很低, 邻苯二酚及对甲苯酚将产生负干扰, 对氯苯酚不显色. 在本实验条件下, 13 种芳胺中有 4 种显色灵敏度都很高, 其余除甲氧基苯胺和间苯二胺产生负影响外, 均有较低的显色灵敏度.

2.3 标准曲线、线性范围及检出极限

配制苯酚和苯胺混合标准系列, 按实验方

法测定各波长对下的吸光度,由 ΔA 和各自相应的浓度求得酚类和芳胺测定的线性回归方程.

酚类: $\Delta A = 0.01261 c_{Ph} + 0.004972$, $r = 0.9994$, 线性范围 0—30 mg/L, 最低检出极限 0.1 mg/L; 芳胺: $\Delta A = 0.186c_{An} + 0.0009$, $r = 0.9973$, 线性范围 0—3.0 mg/L, 检出极限为 0.008 mg/L.

2.4 干扰及消除

实验结果表明, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在 500 mg/L 以下, Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 在 50 mg/L 以下, 石油类在 250 mg/L 以下对测定无干扰(相对误差 $\leq \pm 2\%$). Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度大于 1 mg/L 时干扰酚类和芳胺

的测定(相对误差 $> \pm 5\%$), 在体系中加入 0.02 mol/L EDTA 溶液 5 ml 后, 30 mg/L 以下的 Fe^{3+} 、25 mg/L 以下的 Cu^{2+} 对酚类测定的干扰误差 $\leq \pm 2\%$, 对芳胺测定结果的干扰误差 $\leq \pm 5\%$. 0.3 mg/L 以下的硫化物不干扰测定, 0.3 mg/L 以上硫化物的干扰及消除另文报道.

2.5 水样分析

(1) 水样加标回收率 用胜华炼厂外排水及齐鲁石化公司小清河排污口污水进行了苯酚和苯胺加标回收率实验, 结果见表 2.

从表 2 实验结果得回收率为: 苯酚 98%—105%; 苯胺 95%—105%.

表 2 水样加标回收率实验结果¹⁾

加标物质	苯 酚				苯 胺			
	加标浓度/mg · L ⁻¹	测定值/mg · L ⁻¹	回收率/%		加标浓度/mg · L ⁻¹	测定值/mg · L ⁻¹	回收率/%	
炼厂外排水	0.45	0.94	98		0.122	0.128	105	
	2.23	2.84	105		0.244	0.231	95	
	6.69	7.28	101		0.488	0.482	99	
石化公司外排水	11.2	11.7	100		0.976	0.978	100	
	0.45	6.33	104		0.122	1.087	96	
	2.23	8.11	101		0.244	1.22	102	
	6.69	12.47	99		0.488	1.45	98	
	11.2	16.84	98		0.976	2.42	99	

1) 炼厂外排水含酚 0.50 mg/L, 芳胺未检出; 石化公司外排水中含酚 5.86 mg/L, 芳胺 0.97 mg/L

表 3 水样分析结果对照实验

水样名称	酚 类			芳 胺		
	本方法 /mg · L ⁻¹	4-AAP 法 /mg · L ⁻¹	相对误差 /%	本方法 /mg · L ⁻¹	萘乙二胺法 ¹⁾ /mg · L ⁻¹	相对误差 /%
炼厂外排水 ²⁾	1.23	1.18	4.2	0.54	0.55	-1.8
东营河水 ²⁾	0.50	0.48	4.2	1.22	1.20	1.7
石化公司外排水	5.86	5.74	2.1	0.97	0.89	9.0
小清河河水	3.26	3.12	4.5	0.22	0.18	22

1) 萘乙二胺偶氮光度法显色体系本身不稳定, 分析结果的精密差
加值, 炼厂水标加苯胺 0.52 mg/L, 东营河水标加苯胺 1.24 mg/L

2) 炼厂外排水及东营河水芳胺未检出, 表中数据为标

(2) 实际水样分析结果 用本法进行实际水样分析, 并与国家环保局推荐的方法^[1]的测定结果进行了对照实验, 结果比较于表 3.

从表 3 看出, 本方法与 4-AAP 法的测定结果的相对误差虽在 5% 以内, 但前者结果总是高于后者的, 这与本方法测定的酚类有部分非挥发性酚(4-AAP 法采用了预蒸馏)有关. 芳胺的测定中, 本方法与国家环保局推荐方法的测定结果误差较大, 除后者采用碱性预蒸馏测出的是挥发性苯胺类及显色体系本身不稳定外, 也与本方法测定芳胺的范围比萘乙二胺偶氮光度

法的宽有关.

参 考 文 献

- 1 魏复盛主编. 水和废水监测分析方法(第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989; 286—556
- 2 王槐三, 张利华. 环境化学, 1985, 4(2): 42
- 3 李萍, 赵杉林, 张明, 杨玉环. 石油化工, 1994, 23(4): 263
- 4 吴国强, 金念祖, 杨森. 南京医学院学报, 1986, 6(1): 17
- 5 袁存光, 刘广东, 冯成武, 谢红英. 石油大学学报(自然科学版), 1993, 17(1): 87
- 6 Edger Elsenstaedt. J. Org. Chem., 1983, (3): 158

the specific activities of ^{45}Ca are 39 532 cpm/g in skin, 38 116 cpm/g in skeleton, 25 495 cpm/g in gill and 1 651 cpm/g in muscle respectively after exposed to pH 7.10 (control) for 96 h. Compared with the control, the specific activities of ^{45}Ca decline about 81.07% in skin, 84.41% in skeleton, 80.11% in gill and 5.88% in muscle after exposed to pH 4.70 without aluminum. Under the condition of pH 4.70 with the addition of aluminum (1.0 mg/L), the specific activities of ^{45}Ca decline about 89.87% in skin, 88.83% in skeleton, 86.17% in gill and 26.47% in muscle respectively. The effects of acid rain on the calcium metabolism in fish were discussed.

Key words: low pH, aluminum, ^{45}Ca , uptake, *Misgurnus anguillicaudatus*.

The Removal of Some Organic Pollutants in Rapid Infiltration Treatment System of Waste Water. Wu Yongfeng et al. (China University of Geosciences, Environmental Science Department, Beijing, 100083); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 60—62

The removal of some organic pollutants trichloromethane, tetrachloromethane, trichloroethylene, benzene and toluene in rapid infiltration treatment system of waste water have been simulated in large scale soil columns. The three kinds of chlorinated aliphatic hydrocarbons were rapidly removed from influent concentration of 2000—6000 $\mu\text{g/L}$ to effluent concentration of less than 100 $\mu\text{g/L}$. The removal effects of benzene and toluene depended on the flooding time. In the early part of flooding period, benzene and toluene could be removed rapidly from influent concentration of 1000—1700 $\mu\text{g/L}$ to effluent concentration of less than 100 $\mu\text{g/L}$. With the increase of flooding time, the removal effect became lower and lower until the effluent concentration of benzene and toluene almost equal to the influent concentration.

Key words: rapid infiltration, chlorinated aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons simulated test.

Study on the Treatment of Wastewater from the Production Processes of Vitamin B₁₂ and Starch by Using UASB Reactor. Yang Jingliang et al. (Dept. of Environ. Eng., Hebei Institute of Chemical Technology and Light Industry, Shi jiazhuang 050018); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 63—65

In Order to research the feasibility of treating wastewater from the production processes of vitamin B₁₂ and starch by anaerobic process, the study on treating the wastewater by UASB reactor was made. The results indicated that the volumetric loading of COD was 30 kg/(m³·d), removal rate of COD was 80% and volumetric producing gas rate was 16.80 m³/(m³·d) when influent concentration of COD was 10⁴—1.2×10⁴ mg/L.

Key words: upflow anaerobic sludge blanket reactor, mixed wastewater of vitamin B₁₂ and starch.

Spectrophotometric Method for the Simultaneous Determination of Phenols and Aromatic Amines in Sewage with 4-AAP. Li Meirong and Yuan Cunguang et al. (Dept. of Chemical Engineering, University of

Petroleum, Shandong, 257062); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 66—68

A modified spectrophotometric method of determination for phenols and aromatic amines of sewage was described. It was found that the peak ranges of phenols were 500—540 nm and that of aromatic amines were 530—480 nm using 4-aminoantipyrine (4-AAP) with potassium hexacyanoferrate and ammonium peroxydisulfate in the medium of pH 5.5 HCl-(CH₂)₆N₄. Phenols of 0.1—30 mg/L and aromatic amines of 0.008—3.0 mg/L were determined simultaneously by spectrophotometry without pre-distillation and extraction. Lower than that 0.3 mg/L of sulphide and co-oil in sewage have no interference with determination of phenols and aromatic amines. The interference of Cu²⁺ and Fe³⁺ could be removed by EDTA masking. The recovery for phenols and aromatic amines were 98%—105% and 95%—105%, respectively. The sensitivities samples of 10 phenols and 13 aromatic amines were studied.

Key words: spectrophotometry, 4-aminoantipyrine, phenols, aromatic amines.

Pretreatment and Detection of Organophosphorus Pesticide Residue in Environmental Sample. Liu Feng et al. (Institute of Environmental Science of Suzhou, 215004); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 69—70

Detection of methamidophos, dimethoate and parathion-methyl pesticide residue by FPD, NPD and ECD can be accurately determined. Extraction of solid sample into methanol aqueous solution solvent and direct aqueous solution injection not only simplify pretreatment steps but also with enough accuracy. Addition standard recovery rate of soil samples was in range of 93%—98%. The detection limits of dimethoate in water sample were 0.05 mg/L for FPD, 0.001 mg/L for NPD and 0.002 mg/L for ECD, respectively.

Key words: organophosphorus pesticide residue, methanol aqueous solution, direct aqueous solution injection, determination.

Study on the Overall Control Plan of SO₂ Emission from Small and Mid-scale Coal Combustors in Liuzhou City. Xu Kangfu et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 71—73

Toward the SO₂ emission control technology developed in China for small and mid-scale coal combustors, a research was carried out on the technology perfection and cost-effectiveness analysis, and a practical overall plan for SO₂ emission abatement in Liuzhou city was presented. This plan can ensure the fitness of briquette combustion-vent sulfur and fluidized-bed combustion desulfurization by means of mixing for the high sulfur content low heating value coal and can improve the depth of desulfurization by utilizing the excessive base material and innovating the current wet collection device.

Key words: coal-combustion pollution, SO₂ emission control, desulphurization cost, desulphurization overall control plan.