

4-AAP 光度法测定污水中挥发酚的干扰规律研究及其应用*

袁存光 刘广东 冯成武 张秀义

彭 力

(石油大学炼制系, 山东东营 257062)

(中国石油天然气总公司环保处, 北京 100724)

摘要 矿物油(原油、机油、柴油等)、苯胺、部分金属离子及 ClO^- 等物质对 4-AAP 法测定污水中的挥发酚有干扰。本文采用标加干扰物的方法研究了各种干扰物质对挥发酚测定过程中的回收率的影响规律, 得到总回收率 Y 方程。由 Y 值和 4-AAP 法测定值 c_D 可求得水样中挥发酚的实际含量 $c_T (c_D/Y)$ 。混和干扰物加标拟合实验结果的相对误差 $\leq \pm 5\%$ 。该方法测定实际水样的结果与 4 阶导数光谱法的结果基本吻合。本文是针对油矿区污水特点, 提出的消除各种干扰挥发酚测定物质影响的研究方法。

关键词 挥发酚, 干扰规律, 4-AAP, 分光光度法。

用 4-氨基安替吡啉(4-AAP)法^[1]测定污水中的挥发酚干扰多, 即使采用预蒸馏亦难消除石油类、苯胺、 ClO^- 及部分金属离子的干扰。George Norwitz 等人^[2]曾研究过 4-AAP 法测定挥发酚时 ClO_3^- 、 MnO_4^- 等 8 种氧化剂的干扰, 提出了加入亚砷酸钠预蒸馏消除氧化剂干扰的实验方法。本文根据油矿区、石油化工等排放污水的特点, 研究了石油类、苯胺、 ClO^- 及部分金属离子对 4-AAP 法测定挥发酚的全程干扰规律, 并将其应用于油田及石油化工污水的环境监测中。该实验方法可提高环境监测结果的准确度和环境评价结果的可靠性。

1 方法原理

在无酚水中标准加入固定量的苯酚, 分别加入不同浓度的干扰物质, 按文献[1]进行预蒸馏-4-AAP 法的实验, 测得苯酚的回收率, 用 y_i 表示。则 y_i 与干扰物质 i 的浓度 c_i 间的关系可根据实验数据, 由计算机模拟成 $y_i = f(c_i)$ 的函数方程。设 Z_i 为干扰物质 i 的损失率, 即

$$Z_i(\%) = 100 - y_i \quad (1)$$

(1) 式中, 若 $y_i > 100\%$, 则 Z_i 为负值, 反之亦然。把各种干扰物质引起的挥发酚损失率加合得总损失率 Z :

$$Z = \sum_i Z_i = \sum_i (100 - y_i) \quad (2)$$

总回收率 Y 为:

$$Y = 100 - Z = 100 - \sum_i (100 - y_i) \quad (3)$$

用相应的分析方法测得各干扰物质浓度, 代入(3)式求 Y 值, 用 4-AAP 法测得污水中挥发酚的浓度 c_D (测定值), 则可按式求得污水中挥发酚的真实含量 c_T 。

$$c_T = c_D/Y \quad (4)$$

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

(1) 仪器 721 型分光光度计; 500 ml 全玻璃蒸馏器及电炉。

(2) 试剂 苯酚标准储备液、中间液及使用液均按文献[1]配制、标定及稀释; $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 ($\text{pH} = 10.0 \pm 0.2$); 2% 4-AAP 溶液; 8% 铁氰化钾溶液; 10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液; 氯仿。所用试剂均为分析纯。原油为胜利油田单家寺稠油; 孤岛外排污水提取油(提取方法: 取含油污水 1 L, 加 20 g 固体 NaOH , 溶解后, 用 50 ml 石油醚或乙醚萃取 5 min, 有机相转入 250 ml 锥形瓶。多份污水萃取液合并后, 加入 10 g 无水亚硫酸钠脱水, 用石油醚或乙醚洗涤过的滤纸将

* 中国石油天然气总公司重点科学技术项目

收稿日期: 1995-04-28

从表 2 看出,苯胺对酚的回收率影响很大,这主要是因为 在 4-AAP 法测酚的实验条件下,苯胺也与 4-AAP 显色^[4]。

(3) 氨及部分阴离子、金属离子对酚回收率的影响 对石油及石油化工污水中常见物质,如 NH_3 、 ClO^- 、 S^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cr(IV) 、

Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等进行了干扰实验研究(包括单一干扰物实验和混合干扰物实验),结果发现,除 Cr(VI) 、 ClO^- 和 Pb^{2+} 对酚的回收率产生干扰外,其他物质对酚的回收率(均在 97%—105%之间)基本无影响。上述 3 种干扰物质的干扰实验结果见表 3。

表 3 ClO^- 、 Cr(VI) 和 Pb^{2+} 对酚回收率的影响

标加苯酚浓度(mg/L)		0.0200						
干扰物质浓度 c_i (mg/L)		0.00	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.0
标加干扰物质后 酚测定结果的回 收率 y_i (%)	ClO^-	93.7	81.4	74.7	64.6	33.5	16.6	9.84
	Cr(VI)	96.4	112	121	113	108		115
	Pb^{2+}	101	141	125		135		127

用计算机模拟表 3 中 ClO^- 对酚测定干扰的方程,得:

$$y_{\text{ClO}^-} = 94.18e^{-0.220 c_{\text{ClO}^-}}$$

表 3 结果表明 Cr(VI) 和 Pb^{2+} 对酚的测定产生正干扰,它们的浓度在 10 mg/L 以内进行多次实验,结果发现,干扰物质浓度的变化与酚的回收率之间无明显的规律性。 Cr(VI) 的干扰实验取 27 个数据的平均值为 $y_{\text{Cr(VI)}}=132$,相对标准偏差为 5.7%; Pb^{2+} 取 22 个数据的平均值为 $y_{\text{Pb}^{2+}}=114$,相对标准偏差为 3.3%。二者的影响在本实验中看作常数。

3.3 混合干扰物加标法拟合实验结果

综合考虑矿物油(以孤岛污水萃取油、胜华炼油厂 40# 机油、0# 柴油为标样)、苯胺、 ClO^- 及 Cr(VI) 、 Pb^{2+} 等物质的干扰,由(3) 式和表 1—3 求得总回收率方程:

$$Y = 0.5681c_{\text{oil}} + 0.1050c_{\text{mo}} + 0.7073c_{\text{do}} + 8.544c_{\text{An}} + 94.18e^{-0.220 c_{\text{ClO}^-}} + 33.0 \quad (6)$$

按实验方法(3),进行了标加各种干扰物质后的拟合水样测定的实验,实验结果及按(6)式计算所得结果比较于表 4。

表 4 混合干扰物加标法拟合实验结果

标加苯酚浓度(mg/L)		0.0200							
干 扰 物 质 浓 度 (mg/L)	孤岛污水萃取油	47.1	54.2	30.9	30.0	19.1	23.5	36.4	158
	40# 机油	41.2	18.3	13.4	126	99.2	21.9	63.8	52.4
	0# 柴油	22.7	53.8	49.6	47.5	33.3	28.5	21.5	129
	苯胺	0.600	0.80	0.80	0.80	1.20	0.80	0.80	0.80
	ClO^-	0.200	0.400	1.00				2.40	2.40
	Cr(VI)	0.487	0.487	8.00	0.487	0.406	0.406	0.406	0.406
	Pb^{2+}	0.600	0.80	8.00	1.00	0.80	0.600	0.80	0.80
	Fe^{3+}	0.98	0.81	8.00	0.82	0.87	1.00	0.87	0.98
	Ca^{2+}	6.00	8.00	50.0	60.0	8.00	64.0	8.0	64.0
	Mg^{2+}	7.20	8.00	48.0	60.0	8.00	8.00	8.00	60.0
酚浓度测定值 c_D (mg/L)		0.0342	0.0384	0.0349	0.0422	0.0370	0.0354	0.0288	0.0541
总回收率 $Y(\%)^{1)}$		175.4	196.8	169.4	203.7	188.1	175.6	138.0	281.9
酚浓度计算值 c_T (mg/L) ²⁾		0.0195	0.0195	0.0206	0.0207	0.0197	0.0201	0.0209	0.0192
相对误差(%)		-2.4	-2.4	+3.1	+3.5	+1.6	+0.73	+4.5	-4.0

1) Y 值由(6)式计算所得 2) c_T 值按(4)式计算

表 4 结果说明, 用总回收率方程及 4-AAP 法的测定值计算出的样品中酚的含量 c_T 与加入的苯酚的量相比较, 相对误差 $< \pm 5\%$ 。

3.4 水样的测定

根据孤岛采油厂外排污水中干扰物质的监测情况, 采用的回收率方程为:

$$Y = 0.5681c_{oil} + 8.544c_{An} + 100.7 \quad (7)$$

若污水中含 Pb^{2+} 或含 $Cr(VI)$ 时, (7) 式需再加上 Pb^{2+} 或/和 $Cr(VI)$ 相应的修正值 14 或/和 32。

用国家环保局推荐的方法^[1]分别测定了孤

岛采油厂外排污水中的石油类(以孤岛外排水提取油计)、 $Cr(VI)$ 、 Pb^{2+} , 用导数光谱法^[5]测定了苯胺类(以苯胺计)。将其代入(7)式, 并加上 $Cr(VI)$ 及 Pb^{2+} 的相应修正值, 求得 Y 值。造纸厂排污沟中 ClO^- 浓度为 1.72 mg/L, 因此, Y 值计算式(7)应再加上 Y_{ClO^-} , 得 $Y = 105.0$ 。用 4-AAP 法测得挥发酚测定值 c_D , 由(4)式求出污水中挥发酚的浓度 c_T 。将 c_T 与 4 阶导数光谱法^[6,7](上述干扰 4-AAP 法测挥发酚的物质对 4 阶导数光谱法测酚无干扰)的测定结果比较于表 5。

表 5 水样测定结果比较

采 样 点		孤三联排污河	孤岛造纸厂排污沟	孤岛卫东河	卫东河排涝闸
干扰物质浓度 (mg/L)	石油类(孤岛提取油计)	54.0	29.4	2.52	1.04
	苯胺类	0.640	1.07	0.100	未检出
	Cr(VI)	2.60	0.74	未检出	未检出
	Pb ²⁺	0.432	未检出	未检出	未检出
4-AAP 法测定值 c_D (mg/L)		2.89	1.82	0.160	0.0430
计算结果 $Y(\%)$		182.8	105.0 ¹⁾	103.0	101.3
c_T (mg/L)		1.58	1.73	0.155	0.0390
4 阶导数光谱法测定值(mg/L)		1.62	1.59	0.153	0.0407
相对偏差(%)		-2.47	8.81	1.31	-4.18

从表 5 看出, 除个别情况(如造纸厂的干扰物质较复杂)外, 干扰规律的实验方法及其计算值与 4 阶导数光谱法测定结果之间的相对偏差 $< \pm 5\%$ 。

参 考 文 献

1 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989:407, 368, 422, 193, 344

2 George Norwitz et al. . Anal. Chem. . 1979, 51(11):1632
3 袁存光, 鞠美庭, 冯成武等. 分析仪器. 1995, 2:58
4 王槐三, 张利华. 环境化学. 1985, 4(2):42
5 袁存光, 刘广东, 冯成武, 彭力: 燃料化学学报. 1994, 22(3):302
6 袁存光, 刘广东, 冯成武. 石油大学学报(自然科学版), 1993, 17(1):87
7 陈树榆, 林淑钦, 刘理奇. 理化检验(化学分册). 1986, 37(5):293

erected with the mineral saccharide from the Zhuozhou Paper Mill in Hebi Province. By feeding the rice and maize straw treated with the mineral saccharide, sheep had a daily weight increase by 22.8% and 9.25%, respectively, as compared to those treated with ammonia.

Key words: pulping black liquor, straw feed, waste recycle.

Determination of Dioxin-like PCB in Both Commercially Available PCBs in China and Stack Ash from PCB Incinerator. Li Lingjun and Jiang Ke (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 55–58

Considering the fact that the toxicity of PCBs congeners is related to the substituted positions of chlorine atoms, the evaluation of PCBs environmental toxicity depends on the analysis of dioxin-like PCBs. Multi-layer silica column and basic alumina column clean-ups were applied to the pretreatment of samples. The composition and content of dioxin-like PCB congeners in two commercially available PCB in China were determined by GC/MS, and were compared with those from other countries. The determination results of dioxin-like PCB in the stack ash sample from PCBs incinerator showed that the content and toxicity of dioxin-like PCB in stack ash were diminished by 20000 and 50000 times, respectively.

Key words: dioxin-like PCB, incineration, GC/MS.

Study on the Interference Patterns in the 4-Amino Antipyrine Photometric Determination of Volatile Phenols in Wastewater. Yuan Cunguang et al. (Dept. of Chemical Engineering, University of Petroleum, Dongying 257062), Peng Li (Dept. of Environmental Protection, China Petroleum and Natural Gas Corp., Beijing 100724); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 59–62

The interference patterns with different mineral oils (crude oil, machine oil and diesel oil), aniline, some metal ions and ClO^- , etc. in the 4-AAP photometric determination of volatile phenols were studied. The recovery of phenols in the presence of different amounts of interference substances was determined separately. Then, the total recovery equation Y was established. The true

concentration C_T of volatile phenols in wastewater was determined with the value C_D found by 4-AAP method and the equation Y . The result from standard addition experiment with mixed interference substances shows that its relative error to the calculated value by the equation Y is below 5%. The determined result of wastewater sample is coincident with the results determined by the derivative photometric method. This method can be used for the determination of volatile phenols in oil-field wastewater.

Key words: volatile phenols, interference patterns, 4-amino antipyrine, photometry.

Accumulation of Asphalt Fractions from Total Suspended Particulate Matters in Various Plant Species. He Kebin (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 63–65

With reference to ASTM D4124, asphalt fractions, including polar aromatics, naphthene aromatics and saturates, were characterized both in various plant samples and in total suspended particulate sample. In comparison to the results of background plant samples and asphalt cement sample from highway surface, it is concluded that asphalt makes the main contributions to the accumulation of the three organic fractions mentioned above in plant species. For the plant samples used in this research, the concentrations of the three fractions are 0.29–3.07 mg polar aromatics, 0.89–3.89 mg naphthene aromatics and 0.37–1.53 mg saturates per gram dry plant materials.

Key words: total suspended particulate, asphalt fraction, plant, accumulation.

Study on the Distribution Accumulation and Critical Level of Lead in Soil and Rice Along Road Sides. Cao Lixin et al. (Environmental Monitoring Centre, Ministry of Communications, Beijing 100036); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 66–68

The soil and rice samples were collected simultaneously at the sites of 5, 10, 50, 100 and 200 meters away from road, respectively. The analysis results of samples collected along two roads demonstrated that the pollution of lead from automobile exhaust gas was within a range of about 50 m along the roads. The soil characteristics had a significant effect on the distribution and accumulation of lead in soil and rice. The accumulation amount of lead in light loam was less than