

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.02.006

过硫酸钾氧化 4-氨基安替比林 分光光度法测定地表水中挥发酚

叶开晓 童天喆 梁柳玲 洪欣*

(广西壮族自治区生态环境监测中心, 南宁 530028)

摘要 在 pH 值为 10.0 ± 0.2 的缓冲溶液中, 以过硫酸钾溶液作氧化剂, 用经乙醇和正己烷(1+4)混合溶液提纯的 4-氨基安替比林(4-AAP)作显色剂, 采用三氯甲烷分光光度法测定地表水中挥发酚。结果表明, 经乙醇和正己烷(1+4)混合溶液提纯的 4-AAP, 损失较少, 且纯度较高, 有利于准确配制 4-AAP 溶液。此外, 稳定、无色的过硫酸钾溶液代替稳定性差、有毒的铁氰化钾溶液作氧化剂, 有利于降低空白值, 且显色稳定, 方法检出限为 $0.3 \mu\text{g/L}$, 用于测定地表水中的挥发酚, 平均加标回收率为 96.0%。满足标准方法的要求。

关键词 挥发酚; 4-氨基安替比林; 提纯; 过硫酸钾; 地表水

中图分类号: O657.32; TH744.12

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2021)02-0026-05

Determination of Volatile Phenol by 4-Aminoantipyrine Spectrometric Method with Potassium Persulfate as Oxidant

YE Kaixiao, TONG Tianzhe, LIANG Liuling, HONG Xin*

(Guangxi Ecological and Environmental Monitoring Center, Nanning, Guangxi 530028, China)

Abstract In the buffer solution with pH 10.0 ± 0.2 , potassium persulfate solution was used as oxidant, volatile phenol in surface water was determined by spectrophotometric method with 4-AAP purified by the mixed solution of ethanol and hexane (1+4). The results showed that 4-AAP purified by the mixed solution of ethanol and hexane (1+4) had less loss and higher purity, which was beneficial to the accurate preparation of 4-AAP solution. In addition, the stable and colourless potassium persulfate solution was used as oxidant instead of potassium ferricyanide solution, which is favorable to reduce the blank value, and the color is stable. The detection limit was $0.3 \mu\text{g/L}$, which met the requirements of the national standard method. Volatile phenol in surface water was determined by this method with 96.0% of average standard addition recovery.

Keywords volatile phenol; 4-aminoantipyrine; purification; potassium persulfate; surface water

收稿日期: 2020-08-11 修回日期: 2020-09-06

基金项目: 广西自然科学基金重大项目(2013GXNSFEA053001)。

作者简介: 叶开晓, 女, 工程师, 主要从事环境监测研究。E-mail: yekaixiao_001@163.com

* 通信作者: 洪欣, 女, 高级工程师, 主要从事环境监测研究。E-mail: hxanna@163.com

引用格式: 叶开晓, 童天喆, 梁柳玲, 等. 过硫酸钾氧化 4-氨基安替比林分光光度法测定地表水中挥发酚[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(2): 26-30.

YE Kaixiao, TONG Tianzhe, LIANG Liuling, et al. Determination of Volatile Phenol by 4-Aminoantipyrine Spectrometric Method with Potassium Persulfate as Oxidant[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2): 26-30.

前言

酚在苯环或稠环上连接一个羟基则为一元酚,连接多个羟基则为多元酚,通常认为能与水蒸气一起蒸出、沸点在 230 °C 以下的一元酚为挥发酚^[1]。挥发酚属高毒物质,人体长期摄入被酚污染的水及水产品,可引起头昏、瘙痒、出疹、贫血及各种神经系统症状。水中含高浓度酚类时,可造成鱼类中毒死亡,用于灌溉农田,会使农作物枯死或减产^[2]。

挥发酚是地表水环境质量的常规监测指标之一。挥发酚的测定方法很多,常用的主要有分光光度法^[3]、流动注射分光光度法^[4-5]、色谱法及色谱-质谱联用法(GC、GC-MS、HPLC、HPLC-MS)^[6-7]等。测定地表水挥发酚时,使用较为普遍的是4-氨基安替比林(4-AAP)分光光度法^[8]。该方法的优点在于操作简单、成本低、对操作人员要求不高、经蒸馏后的水体干扰少、适用范围广,但缺点是显色剂4-氨基安替比林易氧化生成4-氨基安替比林红,从而使试剂空白吸光度值明显增高,严重影响方法检出限和分析结果的准确度。解决办法是对4-氨基安替比林进行提纯,还有文献提出更换氧化剂进行方法改进。有的采用硅镁型吸附剂提纯^[8-9]、氯仿提纯^[10-12]、乙醇提纯^[3,9,11,13]等,有文献以高碘酸钾、碘、过硫酸铵^[3,14-15]等代替铁氰化钾作为氧化剂测定挥发酚。标准方法^[8]采用硅镁型吸附剂提取,由于吸附剂是无选择性吸附,在吸附杂质的同时也吸附4-AAP,导致溶液中4-AAP实际浓度减少且难以确定减少量,氯仿萃取法受到的影响也与硅镁型吸附剂类似。乙醇提取法可得到纯度较高的固体试剂,但4-AAP在乙醇中的溶解度大,导致4-AAP试剂损失也大。本研究利用4-AAP不溶于正己烷的特性,采用毒性较小的乙醇和正己烷(1+4)混合溶液提纯固体4-AAP,可获得纯度高的固体4-AAP且损失比使用乙醇提纯小,用无毒的过硫酸钾代替有毒的铁氰化钾作氧化剂,有效降低了试剂空白的吸光度,取得了满意的结果。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

DR6000 紫外可见分光光度计(美国哈希公司);STEHD-106-3 智能一体化蒸馏仪(济南盛泰电子科技有限公司);Milli-Q Integral 10 超纯水仪(美国密理博);全玻璃抽滤装置;氮吹仪(Turbo VAP II)。

4-氨基安替比林(AR);铁氰化钾(AR);过硫酸

钾(Sigma);硫酸铜(AR);氨水(AR,0.90 g/mL);氯化铵(AR);无水乙醇(AR);正己烷(AR);三氯甲烷(AR);苯酚标准溶液(环境保护部标准样品研究所,500 mg/L);挥发酚标准样品(环境保护部标准样品研究所)。

1.2 方法

1.2.1 试剂提纯

将 25 g 4-AAP 置于全玻璃抽滤装置中,分 3~4 次加入 100 mL 无水乙醇和正己烷(1+4)混合溶液进行洗涤,洗涤时用玻璃棒充分搅拌后抽滤,直至洗涤液呈无色或淡黄色,将洗至无色或淡黄色的 4-AAP 用氮气吹干 1 h,待乙醇和正己烷挥发完全后,装瓶,在干燥器内密封避光保存。使用时称 2.0 g 4-AAP 溶于纯水中,并稀释至 100 mL,配制成 20 g/L 的 4-AAP 溶液。

1.2.2 样品处理

取 250 mL 水样,置于 500 mL 全玻蒸馏瓶中,加 25 mL 纯水,及数滴甲基橙指示剂,用磷酸溶液(1+9)调至水样由桔黄色变为橙色,加入数粒玻璃珠,加热蒸馏,收集馏出液 250 mL。

1.2.3 样品测定

将水样馏出液全部转入 250 mL 分液漏斗中。另取 8 个分液漏斗,分别加入 100 mL 纯水,再加入 0、0.20、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.00 mL 苯酚标准使用溶液(1.00 μg/mL),补加纯水至 250 mL。向各分液漏斗内加入 2.0 mL $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液(pH=10.7),混匀,加 1.50 mL 经提纯的 4-AAP 溶液(20 g/L),混匀,再加入 1.50 mL 过硫酸钾溶液(20 g/L),充分混匀,密塞,放置 10 min。向各分液漏斗中准确加入 10.0 mL 三氯甲烷,密塞,剧烈振摇 2 min,倒置放气,静置分层。在分液漏斗颈管内塞一小团干脱脂棉,弃去最初滤出的数滴萃取液后,将三氯甲烷层通过干脱脂棉团直接放入光程 30 mm 比色皿中,于 460 nm 波长,以三氯甲烷为参比,测定吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 4-氨基安替比林提纯条件优化

对未经提纯的 4-AAP 和分别经 50、100 mL 无水乙醇+正己烷(1+4)洗涤提纯的 4-AAP 进行空白样品测定,由表 1 可以看出,经 100 mL 无水乙醇+正己烷(1+4)洗涤提纯后的 4-AAP 的空白吸光度明显降低且波动较小,RSD 为 4.1%,满足实验室空白要求(采测分离技术要求空白吸光度 ≤ 0.080)^[16]。

表 1 4-氨基安替比林提纯条件优化测定

Table 1 Optimization of purification conditions for 4-AAP ($n=6$)

4-氨基安替比林	空白样品吸光度						平均值	RSD/%
提纯前	0.264	0.236	0.276	0.273	0.247	0.251	0.258	6.1
50 mL 乙醇+正己烷(1+4)提纯	0.113	0.114	0.097	0.120	0.122	0.130	0.116	9.6
100 mL 乙醇+正己烷(1+4)提纯	0.067	0.064	0.071	0.070	0.067	0.065	0.067	4.1

2.2 过硫酸钾用量选择

分别移取 250 mL 空白和苯酚(20.0 $\mu\text{g/L}$)水样各 6 份,按样品测定方法加入 2 mL $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液($\text{pH}=10.7$)和 1.5 mL 经提纯的 4-AAP 溶液(20 g/L)后,分别加入浓度为 20 g/L 的过硫酸钾溶液 0.5~3.0 mL,摇匀,放置 10 min 后,用 10.0 mL 三氯甲烷萃取后采用分光光度法测定。实验结果表明,空白样品和含苯酚水样的吸光度值随过硫酸钾用量增加有所增大。在过硫酸钾加入量 2.0 mL 时,空白吸光度接近 0.080,用量大于 2.0 mL 后,空白吸光度大于 0.080。含苯酚水样的吸光度在过硫酸钾加入量 1.5 mL 和 2.0 mL 时增幅不大,表明当加入 1.5 mL 过硫酸钾溶液(20 g/L)时,水样中酚已被完全氧化。所以,选择 1.5 mL 过硫酸钾溶液(20 g/L)为氧化剂的最佳加入量(图 1)。

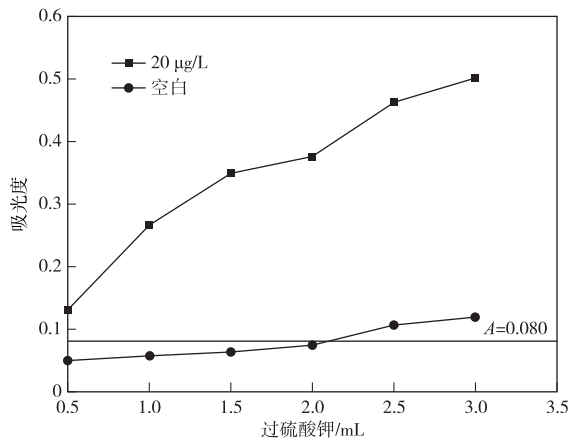


图 1 过硫酸钾加入量对吸光度的影响

Figure 1 Effect of potassium persulfate addition on absorbance.

2.3 显色反应时间优化

在标准方法^[8]中,以铁氰化钾作氧化剂,应在显色后 30 min 内测定吸光度。当苯酚质量浓度为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 、加入 2.0 mL $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液、1.5 mL 4-AAP 溶液、1.5 mL 过硫酸钾时,显色反应时间对溶液吸光度的影响及萃取液稳定时间对吸光度的影响分别见图 2 和图 3。由图 2、3 可见,采用过硫酸钾作氧化剂,显色反应时间在 10~90 min 时,吸光度变化率小于 5%;萃取后的萃取液在 10~

120 min 时,吸光度变化率小于 5%,表明显色稳定性高,且显色速率快。

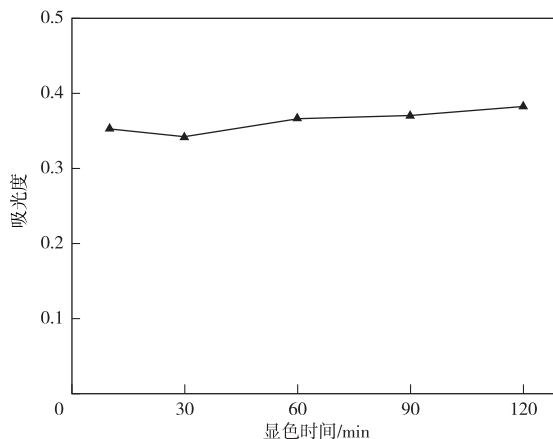


图 2 显色反应时间对吸光度的影响

Figure 2 Effect of reaction time on absorbance.

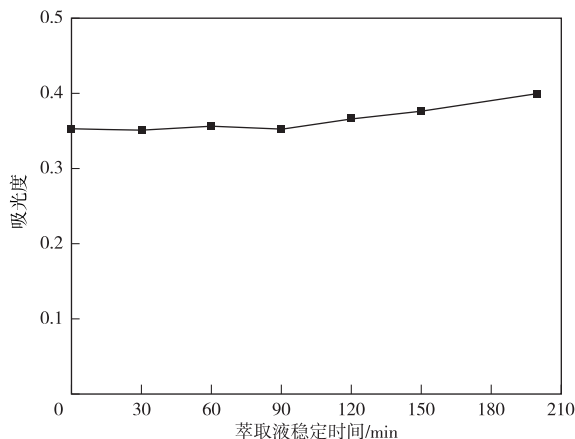


图 3 萃取液稳定时间对吸光度的影响

Figure 3 Effect of extraction time on absorbance.

2.4 过硫酸钾溶液的稳定性测定

将配制好的 20 g/L 的过硫酸钾溶液置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存,分别在当天、7、15、30、45、60 d 按测定方法测定空白样品及苯酚浓度为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 的水样,吸光度值分别为 0.066、0.067、0.070、0.067、0.071、0.073 和 0.353、0.351、0.358、0.348、0.356、0.360,相对标准偏差分别为 4.0% 和 1.3%。结果表明,过硫酸钾溶液在两个月内稳定性较好,避免了铁氰化钾溶液由于稳定性差,无法长期保存的问题。

2.5 标准曲线和检出限

分别用铁氰化钾和过硫酸钾作为氧化剂,按测定方法测定 0~10 μg 的苯酚标准系列溶液,绘制标准曲线,求得回归方程分别为 $y=0.058\ 7x+0.008\ 6$ 、 $y=0.054\ 6\ x+0.002\ 9$,相关系数(r)分别为 0.999 2、0.999 6,线性关系良好(见表 2)。

表 2 挥发酚标准溶液的测定

Table 2 Determination of volatile phenol standard solution		
苯酚含量/μg	1.5 mL 铁氰化钾氧化	1.5 mL 过硫酸钾氧化
0.00	0.078	0.066
0.20	0.099	0.081
0.50	0.123	0.095
1.00	0.155	0.125
3.00	0.263	0.226
5.00	0.371	0.353
7.00	0.487	0.454
10.00	0.684	0.610
校准曲线	$y=0.058\ 7x+0.008\ 6$	$y=0.054\ 6x+0.002\ 9$
r	0.999 2	0.999 6

检出限测试按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)附录 A. 1.1 方法检

出限的一般确定方法进行。测定结果表明,方法的检出限为 0.3 μg/L,测定下限为 1.0 μg/L,满足 HJ503—2009 的要求(表 3)。

表 3 检出限测定

Table 3 Determination of MDL($n=11$)						
/(μg·L ⁻¹)						
测定次数	空白	测定值	标准偏差	t	本方法检出限	HJ503-2009 检出限
1	0.072	5.06				
2	0.071	4.99				
3	0.069	4.84				
4	0.071	4.99				
5	0.073	5.14				
6	0.070	4.92	0.101	2.764	0.3	0.3
7	0.071	4.99				
8	0.069	4.84				
9	0.072	5.06				
10	0.070	4.92				
11	0.069	4.84				

2.6 准确度测定

为了验证方法的准确度,采用国家环保部标准品研究所的标准样品进行验证,结果表明,方法准确度在误差允许范围内(见表 4)。

表 4 标准样品测定

Table 4 Determination of standard samples($n=3$)						
标准样品编号	测定浓度/(μg·L ⁻¹)			均值/(μg·L ⁻¹)	RSD/%	标准值/(μg·L ⁻¹)
200354	26.2	24.4	24.0	24.9	4.8	25.9
200356	15.4	14.8	14.2	14.8	4.1	14.9
						不确定度/(μg·L ⁻¹)
						2.2
						1.2

在实际水样中分别加入适量苯酚标准溶液,进行加标回收实验,加标回收率见表 5。由表 5 可见:铁氰化钾氧化方法所得平均回收率为 94.2%,本方法平均加标回收率为 96.0%,两种方法所得的结果基本一致。

表 5 加标回收率

Table 5 The recoveries of volatile phenol($n=3$)					
本底值	加标物质浓度/(μg·L ⁻¹)	测定浓度/(μg·L ⁻¹)		回收率/%	
		铁氰化钾	过硫酸钾	铁氰化钾	过硫酸钾
-	8	7.4	7.5	92.5	93.8
-	8	7.5	8.0	93.8	100
-	8	7.7	7.8	96.2	97.5
-	24	23.1	22.9	96.2	95.4
-	24	22.8	23.2	95.0	96.7
-	24	22.0	22.3	91.7	92.9

3 结论

使用毒性小、中等极性、易挥发的乙醇和正己烷(1+4)混合溶液提纯 4-氨基安替比林,对操作人员损害较小、4-氨基安替比林损失小、易操作,可获得

高纯度的 4-氨基安替比林固体试剂。使用稳定、无色、无毒的过硫酸钾溶液代替稳定性差、有毒的铁氰化钾溶液作氧化剂,有效降低了空白值,显色稳定时间长,方法的检出限、灵敏度和准确度均满足标准分析方法的要求,适合地表水中挥发酚的测定。

参考文献

[1] 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:第四版增补版[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002:508-514.
Ministry of Environmental Protection, Editorial Board of Water and Wastewater Monitoring Analysis Methods. Methods for monitoring and analysis of water and wastewater; Additional edition 4 [M]. Beijing: Environmental Science Press of China, 2002:508-514.

[2] 韦锋,王琳,杨海菊,等. 4-氨基安替比林法测定水中挥发酚的注意事项[J]. 化学工程师,2019,284(5):91-92.
WEI Feng, WANG Lin, YANG Haiju. Notices for the determination of volatile phenols in water by 4-

- aminoantipyrine method[J]. Chemical Engineer, 2019, 284(5):91-92.
- [3] 刘志明. 4-氨基安替吡啉分光光度法测定饮用水中挥发酚的改进[J]. 中国卫生检验杂志, 2019, 29(14): 1683-1685.
- LIU Zhiming. Improvement of 4-aminoantipyrine spectrophotometric method in determination of volatile phenol in drinking water[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2019, 29(14): 1683-1685.
- [4] 秦洁芳, 赵纳, 唐景静. 流动注射-4-氨基安替比林分光光度法测定水中的挥发酚[J]. 广州化工, 2018, 46(12): 87-88.
- QIN Jiefang, ZHAO Na, TANG Jingjing. Determination of volatile phenols in water by flow injection analysis (FIL) and 4-AAP spectrophotometric method [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46(12): 87-88.
- [5] 薛慧, 李银贺, 宫博, 等. 连续流动-分光光度法测定地表水中挥发酚和总氰化物[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(5): 9-13.
- XUE Hui, LI Yinhe, GONG Bo, et al. Determination of volatile phenols and total cyanide in surface water by continuous flow analysis(CFA) and spectrophotometric method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(5): 9-13.
- [6] 王钊, 陈任翔, 杨力, 等. 顶空气相色谱-质谱联用测定水中酚类化合物[J]. 中国环境监测, 2018, 34(1): 107-111.
- WANG Zhao, CHEN Renxiang, YANG Li, et al. Determination of phenols in water by headspace gas chromatography with mass spectrometry[J]. Environmental Monitoring in China, 2018, 34(1): 107-111.
- [7] 黄喜寿, 叶凡, 唐丽, 等. 高效液相色谱法检测废水中酚类化合物研究[J]. 环境科学与管理, 2018, 43(11): 98-101.
- HUANG Xishou, YE Fan, TANG Li, et al. Study on determination of phenols in water by HPLC method[J]. Environmental Science and Management, 2018, 43(11): 98-101.
- [8] 中华人民共和国环境保护部. 水质挥发酚的测定: HJ 503—2009 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Water quality-determination of volatile phenolic compounds-4-AAP spectrophotometric method; HJ503—2009[S]. Beijing: Environmental Science Press of China, 2009.
- [9] 李春玲, 罗庆军. 4-氨基安替比林提纯方法选择[J]. 环境与发展, 2017, 29(1): 53-54.
- LI Chunling, LUO Qingjun. Choice of different purification methods of 4-aminoantipyrine [J]. Environment and Development, 2017, 29(1): 53-54.
- [10] 张晨笛. 活性炭及氯仿提纯 4-氨基安替比林可行性探讨[J]. 油气田环境保护, 2018, 28(6): 48-50, 57.
- ZHANG Chendi. Feasibility study on purification of 4-aminoantipyrine from activated carbon and chloroform[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2018, 28(6): 48-50, 57.
- [11] 孙凯. 4-氨基安替比林萃取光度法测定地下水影响因素的探讨[J]. 环境与发展, 2019, 31(7): 131-132.
- SUN Kai. Discussion on the influence factors of groundwater by 4-aminoantipyrine extraction spectrophotometry [J]. Environment and Development, 2019, 31(7): 131-132.
- [12] 蒙源. 4-氨基安替比林的提纯对分光光度法测定挥发酚的影响[J]. 大众科技, 2018, 20(9): 36-38.
- MENG Yuan. Effect of purified 4-aminoantipyrine on spectrophotometric method of volatile phenol analysis[J]. Popular Science & Technology, 2018, 20(9): 36-38.
- [13] 陈静波, 方琴. 饮用水中挥发酚国标测定方法的改进[J]. 粮油食品科技, 2011, 19(4): 40-47.
- CHEN Jingbo, FANG Qin. Modification of determination of volatile phenols in drinking water[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2011, 19(4): 40-47.
- [14] 余炳生, 李云娟, 陈育芳. 高碘酸钾氧化 4-氨基安替比林光度法测定挥发酚[J]. 化工环保, 2013, 33(5): 469-472.
- YU Bingsheng, LI Yunjuan, CHEN Yufang. Determination of volatile phenol by 4-amino antipyrine spectrometric method with potassium periodate as oxidant [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2013, 33(5): 469-472.
- [15] 王子宁, 夏都灵, 宋镇江. 碘作氧化剂分光光度法测定水中的挥发酚[J]. 化学分析计量, 2010, 19(2): 67-69.
- WANG Zining, XIA Duling, SONG Zhenjiang. Determination of volatile phenol in water by spectrophotometry with iodine as oxidant[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2010, 19(2): 67-69.
- [16] 环境保护部环境监测司, 中国环境监测总站. 国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书(试行)[M]. 北京: 中国环境出版社, 2017: 97-102.
- Ministry of Environmental Protection, Environmental Monitoring Division, China's Environmental Monitoring Centre. Standard operation procedure for environmental quality monitoring network of surface water [M]. Beijing: Environmental Press of China, 2017: 97-102.