

活性炭纤维富集光度法测定水中痕量苯酚的研究

葛晓涵, 朱英存

(苏州科技学院环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215000)

摘要:用氯化钡和磷酸改性过的活性炭纤维在最佳吸附条件下吸附富集水中痕量苯酚,经10%的氢氧化钠解吸后蒸馏分离。取一定体积馏出液,在pH为(10.0 ± 0.2)和铁氰化钾存在下,使其中苯酚与4-氨基安替比林反应生成橙红色染料,于10 nm波长处测定吸光度。该方法的检出限为0.000 12 mg/L,相对标准偏差为3.2% ~ 4.2%,回收率为93% ~ 105%。

关键词:苯酚;活性炭纤维;光度法

中图分类号:0657.31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)11-0186-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.11.047

Photometric determination of trace amounts of phenol in water after its enrichment with active carbon fiber

GE Xiao-han, ZHU Ying-cun

(Suzhou Science and Technology College of Environmental Science and Engineering College, Suzhou 215000, China)

Abstract: Under the optimum adsorption conditions, trace amounts of phenol in water are enriched by adsorption on activated carbon fiber chemically modified by BaCl₂ and H₃PO₄. The phenol is desorbed with 10% NaOH solution and separated by distillation. A certain volume of the distillation is taken and reacted with 4-amino-antipyrine and potassium ferricyanide to give an orange-reddish colored dye in an ammoniacal buffer which is then measured at the wave length of 510 nm. The detection limit of this method is 0.000 12 mg/L. RSD is in the range of 3.2% - 4.2% with recoveries in the range of 93% - 105%.

Key words: phenol; actived carbon fiber; photometry

苯酚作为一种重要的化工原料,广泛应用于制药、合成树脂、印染、高分子材料、石油等工业领域,是河流、湖泊等天然水体中最常见的污染物之一。苯酚具有明显的生物毒性^[1-3],若长期饮用被酚污染的水,会出现头晕、乏力、视力模糊、肺水肿等病症,严重时可导致休克,被EPA和欧盟列为优先污染物^[4-5]。然而天然水体中的酚含量较低,不进行富集预处理很难准确测定。

20世纪60年代,人们研发出被称为第3代活性炭产品的活性炭纤维(Activated Carbon Fiber,简称ACF)。其除了具有含炭量高,比表面积大,微孔丰富,孔径小且分布窄,吸附量大,吸附速度快等优点以外,还可以被加工成纱、线、布、毡等形态^[6]。近年来,不少学者用ACF作为固相微萃取的萃取纤维萃取环境中的各种微量有机物,如多环芳烃、有机磷、硝基苯等^[7-10],但用活性炭纤维萃取代替液液萃取与4-氨基安替比林光度法联用测定痕量苯酚至今鲜有人研究。

笔者采用活性炭纤维直接富集天然水体中的苯

酚,并做了相应的改性研究以提高苯酚的富集效率,对吸附和解吸过程分别进行了优化。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

活性炭纤维(ACF)、苯酚、氨水、氯化铵、4-氨基安替比林、铁氰化钾、氢氧化钠,所有试剂均为分析纯。

可见分光光度计;超声波洗涤装置;电热恒温干燥箱;恒温磁力搅拌器;pH计;恒温气浴振荡器;真空泵。

1.2 实验方法

1.2.1 ACF预处理

将活性炭纤维剪成约5 mm × 5 mm小块状,用蒸馏水煮沸,去除水溶性物质和挥发性物质,在超声波洗涤装置中清洗3次,每次5 min,最后在103℃电热恒温干燥箱中烘干。

1.2.2 吸附实验

取100 mL质量浓度1 mg/L的苯酚模拟废水于

250 mL 具塞碘量瓶中,加入一定量预处理后的 ACF,置于恒温磁力搅拌器上搅拌吸附。在设定的温度和转速下搅拌一定时间后,抽滤,滤液显色测定。对某一吸附条件进行研究时,其他实验条件保持不变。

1.2.3 改性实验

磷酸浸渍-水蒸汽活化改性:将一定量的 ACF 浸渍在磷酸溶液中,一段时间后取出让其自然晾干。晾干后的 ACF 置于坩埚中,放入马弗炉并于设定温度下加热活化。活化后在超声波洗涤装置中洗涤 3 次,每次 5 min,最后在 103℃ 电热恒温干燥箱中烘干备用。

为分别研究活化时间、活化温度、磷酸体积分数、磷酸浸渍时间对吸附效率的影响,分别制备了 4 组改性活性炭纤维:

(1) 体积分数为 30% 的磷酸浸渍 3 h, 400℃ 下分别活化 10、20、30、40、60 min。

(2) 体积分数为 30% 的磷酸浸渍 3 h, 分别在 300、400、500、600、700℃ 下活化 30 min。

(3) 分别用体积分数为 15%、30%、45%、60%、75% 的磷酸浸渍 3 h, 500℃ 下活化 30 min。

(4) 体积分数为 30% 的磷酸分别浸渍 1、3、6、12、24 h, 500℃ 下活化 30 min。

氯化钡浸渍改性:取 4 份质量 0.5 g 的 ACF, 分别浸没于浓度为 5、10、20、30 mmol/L 的氯化钡溶液

中,持续 12 h 后取出,于超声波洗涤装置中洗涤 3 次,每次 5 min,最后在 103℃ 电热恒温干燥箱中烘干备用。

分别用上述改性过的 ACF 在确定的最佳吸附条件下,对 100 mL 质量浓度为 1 mg/L 的苯酚模拟水样进行吸附,对比改性前后的吸附效率。

1.2.4 脱附实验

按吸附实验方法,将 100 μg 的苯酚富集在一定量 ACF 上,加入一定量已知浓度的碱液,置于恒温磁力搅拌器上搅拌脱附。搅拌一定时间后,抽滤,滤液收集于 50 mL 比色管中,用蒸馏水补充体积至 50 mL 后显色测定。

1.2.5 天然水体测定

取 10 L 水样(同时做空白实验),加入 2 g 改性后的 ACF,用 0.1 mol/L 的 HCl 调节 pH 为 6,以 500 r/min 的速度搅拌吸附 2 h,用漏斗抽滤去除表面浮液后转移到小烧杯中,加入 10% 的 NaOH 溶液并在 90℃ 下搅拌洗脱 3 次,每次 10 mL,时间 30 min,滤液收集于 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容到 100 mL。洗脱液移入蒸馏瓶,加几粒玻璃珠和几滴甲基橙指示液,加 0.01 mol/L 磷酸数滴使溶液呈橙红色,最后加 5 mL 0.4 mol/L 的硫酸铜溶液。连接冷凝管,加热蒸馏,至馏出液为 100 mL 时停止。取其中 50 mL 于比色管中,显色测定。

(上接第 185 页)

由表 5 及图 3 可以看出,实验数据符合热力学一致性,并关联了常用的 Wilson、NRTL 和 UNIQUAC 模型,而且模型对该体系的汽液平衡有很好的预测精确度。

3 结论

用汽液相双循环平衡釜测定了 2,6-二甲基-4-庚酮(1)-1,2-丁二醇(2)二元体系的常压汽液平衡数据,实验结果表明,2,6-二甲基-4-庚酮-1,2-丁二醇形成最低共沸物。实验汽液平衡数据通过了 Herington 半经验法热力学一致性校验。实验数据分别通过 Wilson、NRTL 和 UNIQUAC 活度系数模型进行关联和估算,得到了模型的参数值。汽相摩尔分数(y)的计算值与实验值的平均绝对偏差均小于 0.01。由此表明,Wilson、NRTL 和 UNIQUAC 活度系数模型可以用于 2,6-二甲基-4-庚酮(1)-1,2-丁二醇(2)二元体系汽液平衡数据的关联。

符号说明

p —体系总压力, kPa;	V_c —临界体积 cm^3/mol ;
p_c —临界压力, kPa;	x —液相摩尔分数;
T —温度, K;	y —气相摩尔分数;
T_B —沸点温度, K;	γ —活度系数;
T_c —临界温度, K;	ω —偏心因子。

参考文献

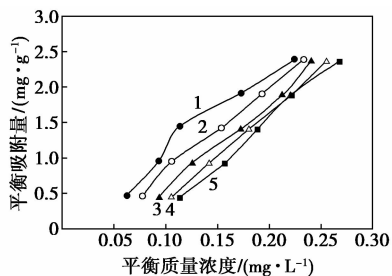
- [1] 朱连天, 阎建民, 肖文德. 乙二醇-1,2-丁二醇二元体系汽液平衡数据的测定及关联[J]. 化学工程, 2012, 40(7): 34-37.
- [2] Berg L. Separation of 2,3-butanediol from propylene glycol by azeotropic distillation; US, 4935102[P]. 1990-06-19.
- [3] Gmehling J, Onken U, Arlt W. Vapor-liquid equilibrium data collection[C]. In: Chemistry Data Series, Vol. I, Part 2b, Organic Hydroxy Compounds; Alcohols and Phenols. Dechema, Frankfurt, 1977.
- [4] 陈新志, 蔡振云, 胡望明. 化工热力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 157-160.
- [5] 孙琪娟. 二元体系汽液相平衡数据的测定与关联[J]. 当代化工, 2014, (7): 1161-1162. ■

2 结果与讨论

2.1 富集条件的优化

2.1.1 温度对吸附效果的影响

不同温度下的吸附等温线如图 1 所示。由图 1 可知,随着温度的升高,平衡浓度增大,平衡吸附量下降。因此,控制吸附温度在 10℃。

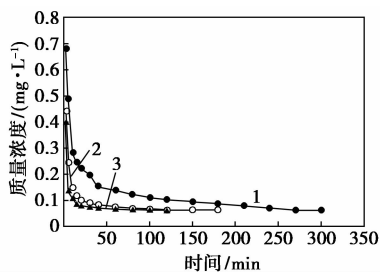


1—10℃; 2—20℃; 3—30℃; 4—40℃; 5—50℃

图 1 吸附等温线

2.1.2 转速和时间对吸附效果的影响

在温度为 10℃ 下,转速分别为 350、500、650 r/min 时,平衡浓度随吸附时间的变化曲线(2~300 min)如图 2 所示。由图 2 可知,转速越大,吸附速度越快,到达吸附平衡所需的时间越短,但转速并不会影响最终的平衡浓度。转速从 350 r/min 提升到 500 r/min 时,平衡时间缩减了一半;再从 500 r/min 提升到 650 r/min,2 条曲线几乎重合,可见再增大转速对平衡时间的影响也不大。为尽快达到吸附平衡并保持活性炭纤维的形状,选择 500 r/min 的转速。



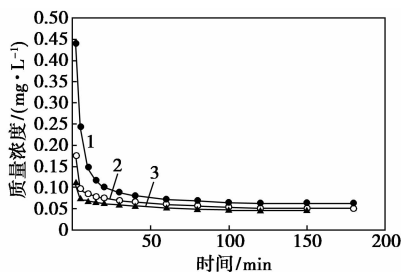
1—350 r/min; 2—500 r/min; 3—650 r/min

图 2 不同转速下浓度变化曲线

2.1.3 ACF 用量对吸附效果的影响

在 10℃、500 r/min 下,分别将 0.2、0.5、0.8 g ACF 投入 100 mL 质量浓度为 1 mg/L 的苯酚溶液中,获得的质量浓度变化曲线(2~180 min)如图 3 所示。由图 3 可以看出,投入的 ACF 越多,吸附过程越快达到平衡,平衡质量浓度也越低,吸附效率越高。尤其是 ACF 质量从 0.2 g 提升到 0.5 g 时,吸

附速度和吸附量都有较大的提高,0.5 g 和 0.8 g 时平衡质量浓度几乎一样,选择 0.5 g 的用量,平衡时间约 120 min。



1—0.2 g; 2—0.5 g; 3—0.8 g

图 3 不同 ACF 用量时浓度变化曲线

2.1.4 pH 对吸附效果的影响

用 0.1 mol/L 的 HCl 和 0.1 mol/L 的 NaOH 调节 pH, pH 与平衡质量浓度的关系如图 4 所示。由图 4 可以看出,在酸性范围内(pH 为 2~7), pH 对吸附效果影响不大;在碱性范围内(pH 为 7~9),随着 pH 的增大,平衡质量浓度急剧增大。这主要是因为碱性环境下苯酚会电离成带负电的阴离子,与表面带负电的活性炭纤维相互排斥,不利于吸附。pH 为 6 时平衡质量浓度最低,吸附效率为 95.1%。因此,吸附实验控制 pH 为 6。

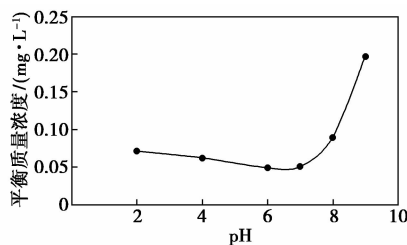


图 4 平衡质量浓度与 pH 的关系

2.2 改性条件的优化

2.2.1 磷酸浸渍-水蒸汽活化改性

活化时间、活化温度、磷酸体积分、磷酸浸渍时间对吸附效率的影响分别如表 1~表 4 所示。由表 1 可以看出,活化时间以 30 min 为分界线,30 min 以内,活化时间的延长可以增加吸附效率,超过 30 min 则效率下降很明显,这是因为过长的活化过程破坏了 ACF 表面的微孔结构,从而导致吸附面积减小,吸附性能反而下降。由表 2 可以看出,活化温度在 300~400℃ 之间,活化温度对吸附效率的影响可以忽略,温度高于 500℃,使得部分微孔变成大孔,吸附效率下降。由表 3 可以看出,磷酸浸渍可以改善 ACF 对苯酚的吸附性能,并且 30% 的磷酸改性效果最佳,这是因为磷酸根在 ACF 的表面发生络配

位,增强了 ACF 对苯酚的吸附能力,然而过量的磷酸根负载在 ACF 表面则不利于 ACF 对苯酚的吸附。由表 4 可以看出,浸渍时间在改性过程中比较重要,过短或过长的时间均导致吸附效果不佳,过长的浸渍时间(超过 12 h)甚至会使 ACF 的吸附性能变差。

表 1 吸附效率与活化时间的关系

活化时间/min	10	20	30	40	60
吸附效率/%	95.3	96.2	96.8	85.1	69.4

表 2 吸附效率与活化温度的关系

活化温度/℃	300	400	500	600	700
吸附效率/%	94.9	96.8	98.3	85.6	82.5

表 3 吸附效率与磷酸体积分数的关系

磷酸体积分数/%	15	30	45	60	75
吸附效率/%	96.5	98.3	86.2	75.8	60.5

表 4 吸附效率与磷酸浸渍时间的关系

浸渍时间/h	1	3	6	12	24
吸附效率/%	95.6	98.3	98.8	96.5	80.5

综上所述,在磷酸浸渍-水蒸汽活化改性 ACF 的过程中,用体积分数为 30% 的磷酸水溶液浸渍 ACF 6 h,晾干后置于马弗炉中,调节温度至 400℃,在水蒸汽氛围中活化 30 min,可以将 ACF 的吸附效率从 95.1% 提高到 98.8%。

2.2.2 氯化钡溶液浸渍改性

考虑到上述磷酸浸渍-水蒸汽活化法操作比较复杂,很多研究中,用金属盐溶液浸渍,使金属离子负载在 ACF 表面,也可以达到很好的改性效果^[11-14],故又探索了用氯化钡溶液浸渍改性的方法。经过不同浓度 BaCl₂ 溶液浸渍 12 h 改性后的 ACF 的吸附效果如表 5 所示。与未经改性的 ACF 相比,吸附性能均有一定程度的改善,其中,20 mmol/L 的 BaCl₂ 改性效果最好,吸附效率可达 99%,与最优条件下磷酸浸渍活化改性的效果基本相同,故采用 BaCl₂ 改性过的活性炭纤维作为富集载体。

表 5 吸附效率与 BaCl₂ 浓度的关系

BaCl ₂ 浓度/(mmol·L ⁻¹)	5	10	20	30
吸附效率/%	98.1	98.5	99	98.6

2.3 洗脱条件的选择

2.3.1 碱液质量分数的影响

由 pH 对吸附效果的影响可知,碱性条件下吸附效果差,所以用 NaOH 溶液进行洗脱。不同浓度的碱液在 10℃ 下搅拌脱附 15 min 的脱附率如表 6 所示。由表 6 可知,碱液质量分数越大,脱附效果越好,选择 10% 的 NaOH 溶液进行洗脱。

表 6 不同质量分数碱液的脱附率

碱液质量分数/%	2	5	8	10
洗脱效率/%	15.6	30.9	43.7	51.2

2.3.2 洗脱时间的影响

在 10℃ 下,用 10% 的 NaOH 溶液洗脱吸附有苯酚的 ACF 所得的洗脱率与洗脱时间的关系如图 5 所示。由图 5 可知,0~30 min 内,洗脱率随洗脱时间的增加而增大,30 min 后洗脱率有降低的趋势,这是因为洗脱时间过长,原本洗脱下来的苯酚又再次被吸附。因此单次洗脱 30 min 为宜。

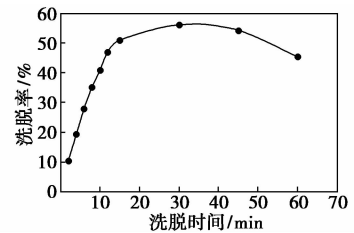


图 5 洗脱率与洗脱时间关系

2.3.3 洗脱温度的影响

在不同温度下用 10% 的 NaOH 洗脱 30 min 的洗脱率如表 7 所示。由表 7 可知,温度对洗脱效率的影响颇大,升温可以大幅度提高洗脱效率,因此选择在 90℃ 下进行洗脱。

表 7 温度与洗脱率关系

温度/℃	10	20	40	60	90
洗脱效率/%	56.1	59.7	64.9	70.6	90.1

2.3.4 洗脱次数的影响

洗脱不同次数的洗脱率如表 8 所示。由表 8 可知,多次洗脱有助于提高洗脱率,当洗脱 3 次时,脱附率已经达到 99% 以上,因此,用碱液连续洗脱 3 次。

表 8 洗脱次数与洗脱率关系

洗脱次数/次	1	2	3
洗脱效率/%	90	94.5	99.5

2.4 标准曲线、线性范围及检出限

在 8 支 50 mL 的比色管中,分别加入 0、0.5、1、3、5、7、10、12.5 mL 质量浓度为 1 mg/L 的苯酚溶液,用蒸馏水稀释至 50 mL 刻度线。用 4-氨基安替比林进行显色反应,并以蒸馏水为参比测定吸光度,作标准曲线,如图 6 所示。线性范围为 0.5 ~ 12.5 μg(50 mL 水样中),对空白水样连续测定 15 次,以 3σ 推算出检出限为 0.000 12 mg/L。

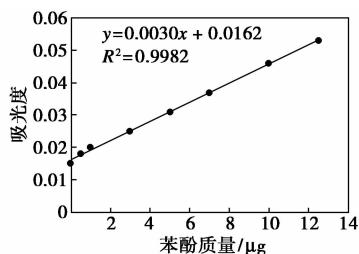


图 6 标准曲线

2.5 天然水体的检测结果

通过吸附实验和脱附实验的优化,利用活性炭纤维富集苯酚进行水样的预处理,并使用分光光度法测定水样中苯酚浓度。共检测了 3 个样品,样品 1 为学校师陶园内河水,样品 2 为苏州平江路河水,样品 3 为园区金鸡湖湖水,9 次平行测定的结果如表 9 所示。对样品进行加标回收实验,结果如表 10 所示。由表 9、表 10 可以看出,该方法的精密度和准确度比较好,RSD 均保持在 5% 以内,加标回收率为 93% ~ 105%。

表 9 方法连续性精密度实验

样品 编号	检测结果/(μg·L ⁻¹)									平均 值	RSD/ %
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]		
1	2.79	2.85	2.86	2.8	2.77	2.76	2.83	2.85	2.79	2.81	1.33
2	2.13	2.26	2.28	2.18	2.34	2.23	2.09	2.24	2.35	2.23	3.94
3	2.44	2.52	2.55	2.34	2.39	2.45	2.53	2.28	2.22	2.41	4.79

表 10 方法加标回收率

样品 编号	测定值/ (μg·L ⁻¹)	加入量/ (μg·L ⁻¹)	测得总量/ (μg·L ⁻¹)	RSD/ %	回收率/ %
1	2.81	3	5.96	3.6	105
2	2.23	3	5.13	4.2	97
3	2.41	3	5.21	3.2	93

3 结论

(1) 活性炭纤维富集水中痕量苯酚的最优化吸

附条件为:温度为 10℃,pH 为 6,搅拌速度为 500 r/min,平衡时间为 120 min。

(2) 磷酸浸渍-水蒸汽活化法和氯化钡浸渍法均能改善活性炭纤维对水中苯酚的吸附性能,且改善效果均不错,磷酸浸渍-水蒸汽活化法最优化条件为:体积分数 30% 的磷酸浸渍 6 h,在 500℃ 下水蒸汽活化 30 min;氯化钡浸渍的优化条件为:浓度为 20 mmol/L 的氯化钡浸渍 12 h。

(3) 碱液可以脱附 ACF 上的苯酚,用 10% 的氢氧化钠在 90℃ 下洗脱 3 次,每次持续 30 min,连续 3 次效果最佳,洗脱率可达 99%。

(4) 与液液萃取-分光光度法相比,无需使用有机溶剂,检出限更低,精密度和准确度令人满意。

参考文献

- [1] 张海艳,李霞,骆美蓉. 苯酚和铬对麦穗鱼的急性毒性及苯酚麦穗鱼的遗传毒性研究[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(12): 5389-5391.
- [2] 肖乾芬,高树梅,王晓栋,等. 取代苯酚对人体外周血淋巴细胞的遗传毒性及定量结构关系[J]. 环境化学, 2007, 26(5): 582-587.
- [3] 张建英,丁腾达,王凤平,等. 水体生态系统对不同浓度水平苯酚污染的急性毒性响应[J]. 环境化学, 2012, 31(5): 714-719.
- [4] Code of Federal Regulations[S]. Washington DC: US EPA, 1992.
- [5] SW 846, Office of Solid Wastes[S]. Washington DC: US EPA, 1997.
- [6] 张引枝,郑经堂,王茂章. 多孔炭材料在催化领域中的应用[J]. 石油化工, 1996, 25(6): 438-447.
- [7] 康迪,王亚林,贾金平,等. 活性炭纤维-固相微萃取技术快速检测烤肉中多环芳烃[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(9): 88-91.
- [8] 汤亚飞,王焰新,蔡鹤生,等. 活性炭纤维萃取浓缩水样中微量有机磷农药[J]. 环境科学研究, 2005, 18(3): 46-48.
- [9] 麻寒娜,朱梦雅,王亚林,等. 活性炭纤维固相微萃取-气相色谱法测定海水中硝基苯类和环酮类化合物[J]. 色谱, 2009, 27(3): 341-345.
- [10] 贾金平,冯雪,王亚林,等. 活性炭纤维固相微萃取方法分析酱油中的苯甲酸[J]. 分析化学, 2002, 30(1): 121.
- [11] 刘葵,付小婧,唐明明,等. 活性炭纤维的改性及对苯酚的吸附性能研究[J]. 应用化工, 2007, 36(10): 989-992.
- [12] 杜秀英,陆耘,符若文,等. 载锰活性炭纤维的制备及对乙基硫醇吸附性能的研究[J]. 分析实验室, 2009, 28(6): 61-65.
- [13] 麻寒娜,王亚林,孙同华,等. 活性炭纤维固相微萃取与 GC/MS 联用测定海水中痕量酚类化合物[J]. 分析实验室, 2009, 28(6): 61-65.
- [14] 刘俊劭,胡家朋,颜志权,等. 表面改性活性炭对 Cr(VI) 的吸附性能研究[J]. 工业水处理, 2012, 32(7): 32-35. ■