

# 挥发酚在线蒸馏-检测系统的研究

梁文龙, 顾如林, 赵玲, 侯孝元, 肖梓军

(中国石油大学(华东)生物工程与技术中心, 山东 青岛 266580)

**摘要:**根据传统挥发酚检测方法——4-氨基安替比林分光光度法的原理, 开发出一种简便、实用的挥发酚在线蒸馏-检测系统。在蒸馏温度为 130℃, 进样量为 2.00 mL/min 条件下, 吸光度与酚质量浓度的线性方程为  $A = 0.0045\rho + 0.0057$ , 线性检测范围在 1.00 ~ 180.00 mg/L, 检出限为 0.81 mg/L, 相对标准偏差为 3.5% (10.00 mg/L,  $n = 8$ ) 和 2.8% (35.00 mg/L,  $n = 8$ ), 实际污水的加标回收率在 99.8% ~ 104.0%。同时将显色反应中带有刺激性气味的氨-氯化铵缓冲液替换为 pH = 10.5 的氢氧化钠溶液, 检测结果没有发生明显变化。

**关键词:**在线蒸馏; 在线检测; 挥发酚; 含酚污水

中图分类号: X853

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)11-0204-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.11.048

## Online distillation-detection system for volatile phenols

LIANG Wen-long, GU Ru-lin, ZHAO Ling, HOU Xiao-yuan, XIAO Zi-jun

(Center for Bioengineering & Biotechnology, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

**Abstract:** Based on the principle of color-reaction of phenol with 4-amino-antipyrine, a simple and practical measuring system for volatile phenols, named as on-line distillation-detection system, is developed. When the online-distillation temperature is 130 C and sample quantity is 2.00 mL/min, the linear equation between absorbance and phenol content is  $A = 0.0045\rho + 0.0057$  with the linear detection range of 1.00 - 180.00 mg/L and detection limit of 0.81 mg/L. The relative standard deviation is 3.5% for 10.00 mg/L of volatile phenols ( $n = 8$ ) and 2.8% for 35.00 mg/L of volatile phenols ( $n = 8$ ). The recoveries of standard additions for actual sewage are 99.8% - 104.0%. Meanwhile, the ammonia-ammonium chloride buffer with irritating odor in the chromogenic reaction is replaced with sodium hydroxide (pH = 10.5) in this paper. Test results have not been obviously affected.

**Key words:** online-distillation; online-detection; volatile phenols; phenolic wastewater

酚类化合物是一类原质毒物, 能够与细胞中的蛋白质发生化学反应, 从而使蛋白质变性失活, 对人和其他生物造成危害; 含酚废水会对环境水体造成严重污染。据报道, 当水环境中的酚质量浓度在 0.1 ~ 0.2 mg/L 时, 鱼肉即有酚味, 不能食用; 当酚质量浓度在 1 mg/L 以上时就会危害鱼类产卵; 酚质量浓度在 6.5 ~ 9.3 mg/L 时就会使鱼类大量死亡; 当用于农田灌溉的水含酚质量浓度在 50 ~ 100 mg/L 时, 就会使农作物减产甚至枯死<sup>[1]</sup>。因此对水体中酚的定量检测就很重要。挥发酚是其中沸点低于 230℃ 的一类酚<sup>[2]</sup>。对于挥发酚的检测<sup>[3-4]</sup>, 最传统的方法也是国际普遍认可的方法是 4-氨基安替比林分光光度法, 然而传统的检测方法由于操作繁琐, 检测周期长, 以致于不能及时了解水体中酚质量浓度等缺点, 研究在线检测手段就成为了挥发酚检测

的必然趋势<sup>[5-7]</sup>。目前国内市场上酚类在线检测的仪器较少, 但普遍存在着操作复杂、价格昂贵、维护费用高及故障率高等缺点<sup>[8]</sup>。笔者利用实验室常用的蠕动泵、分光光度计等设备自制一种集在线蒸馏与检测于一体的挥发酚检测系统, 既能实现在线蒸馏与检测, 又能达到操作简便、费用低廉的目的。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

5 000 mg/L 苯酚标准储备液、2.00 g/L 4-氨基安替比林溶液、8.00 g/L 铁氰化钾溶液、氨-氯化铵缓冲液 [20.00 g NH<sub>4</sub>Cl 加入到 100 mL 25% ~ 28% 氨水中, pH = (10.0 ± 0.2)]、氢氧化钠溶液 (pH = 10.5), 以上试剂均为分析纯。

收稿日期: 2016-05-22

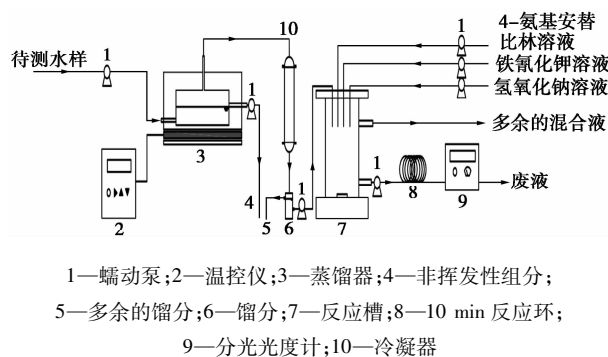
基金项目: 国家自然科学基金 (21376264)

作者简介: 梁文龙 (1988 -), 男, 硕士生, 研究方向为水处理技术、环境生物工程, 1163775392@qq.com; 肖梓军 (1977 -), 男, 博士, 教授, 研究方向为微生物学, zjxiao@upc.edu.cn。

Longer pump BT100-2J 蠕动泵,保定兰格恒流泵有限公司生产;KCS-S 蠕动泵,卡川尔流体科技(上海)有限公司生产;721 可见分光光度计,上海佑科仪器仪表有限公司生产;DR5000 紫外可见分光光度计,美国 HACH 公司生产;泵管(masterflex 蠕动泵管、Longer pump 蠕动泵管);挥发酚在线蒸馏预处理系统,自制;挥发酚在线检测系统,自制。

## 1.2 实验方法

挥发酚在线蒸馏-检测系统如图 1 所示。待测水样经过蠕动泵进入蒸馏器,蒸馏器将待测水样中的挥发酚与水样中的杂质、干扰物及不易挥发的物质分离,然后挥发酚与水蒸气进入冷凝器冷凝为馏分,至此完成在线蒸馏过程。在线检测系统中的蠕



1—蠕动泵;2—温控仪;3—蒸馏器;4—非挥发性组分;  
5—多余的馏分;6—馏分;7—反应槽;8—10 min 反应环;  
9—分光光度计;10—冷凝器

图 1 挥发酚在线蒸馏-检测系统

(上接第 203 页)

由表 3 中可以看出,加标回收率在 95.0% ~ 103.4 之间,该方法具有较好可靠性。

## 3 结论

以酒石酸和硫酸铵为基体改进剂,利用石墨炉原子吸收光谱法直接测定电子级二乙二醇甲醚中的镉的质量分数,该方法具有良好的线性关系( $r = 0.9993$ )及精密度(相对标准偏差  $< 4.28\%$ ),检出限为  $0.2727 \mu\text{g/L}$ 。该方法具有样品处理方便,检测快速准确,对电子级化学试剂的生产和监控具有一定的指导意义。

## 参考文献

- [1] 穆启道. 我国超净高纯试剂市场需求及产业化前景[J]. 精细与专用化学品, 2008, 16(23): 18-21.
- [2] 高媛媛, 张广平, 宋宽广, 等. 超净高纯试剂的制备、检测及包装技术进展[J]. 化学试剂, 2014, 36(8): 715.
- [3] 陈琪. 石墨炉原子吸收最佳条件分析[J]. 河北化工, 2007, 30(12): 41-43.
- [4] Miranda K, Dionisio A G G, Pessoa Neto O D, et al. Determination

动泵将馏分输送至检测系统的反应槽;同时显色剂 4-氨基安替比林溶液、氧化剂铁氰化钾溶液和氢氧化钠溶液以一定比例输送至反应槽与馏分发生显色反应,反应槽中的磁力搅拌子将溶液混合均匀;混合后的溶液经蠕动泵进入 10 min 反应环反应 10 min;多余的混合液排出系统;反应后的溶液进入分光光度计测定 510 nm 波长下的吸光度。最后根据标准曲线计算得出样品中挥发酚的质量分数。

显色原理:在  $\text{pH} = (10.0 \pm 0.2)$  介质中,在铁氰化钾存在的条件下,酚类化合物与 4-氨基安替比林发生反应,生成橙红色的叫喹酚安替比林染料,其水溶液在 510 nm 波长处有最大吸收<sup>[2]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 在线蒸馏系统

#### 2.1.1 蒸馏装置的工作条件

蒸馏器的进样流量为  $2.00 \text{ mL/min}$ ;馏分的流量为  $1.80 \text{ mL/min}$ <sup>[9]</sup>;蒸馏温度为  $130^\circ\text{C}$ ;利用内置于蒸馏器底部一根 70 W 的小型加热棒对蒸馏器进行加热,蒸馏器为纯铝制作而成,其导热性能良好,同时在蒸馏器外部包裹一层耐高温的硅酸铝陶瓷纤维毯,以增强保温效果,经过实验测试,这种加热方式的蒸馏效果良好。

of Cd levels in smoke condensate of Brazilian and Paraguayan cigarettes by Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry (TS-FF-AAS) [J]. Microchemical Journal; Devoted to the Application of Microtechniques in all Branches of Science, 2012, 100(1): 27-30.

- [5] Mehmet Yaman, Esra Buyukaslak. STAT-AAS Determination of Cd, Pb, and Zn leached from turkish glazed ceramic tableware [J]. Atomic Spectroscopy, 2013, 34(6): 221-227.
- [6] Méndez J A, García J B, Crecente R M P, et al. A new flow injection preconcentration method based on multiwalled carbon nanotubes for the ETA-AAS determination of Cd in urine [J]. Talanta; The International Journal of Pure and Applied Analytical Chemistry, 2011, 85(5): 2361-2367.
- [7] Duarte A T, Dessuy M B, Vale M G R, et al. Sequential determination of Cd and Cr in biomass samples and their ashes using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis [J]. Talanta; The International Journal of Pure and Applied Analytical Chemistry, 2013, 115: 55-60.
- [8] 陈国友, 杜英秋, 马永华, 等. 应用 ICP-MS、AFS、GF-AAS 测定食品中 As、Cd、Hg、Pb 方法的对比研究 [J]. 分析化学, 2009, 37(z1): 71-76.
- [9] 刘霞, 李伟, 夏侯国论, 等. 防己中砷、汞、硒、镉的氢化物发生-原子荧光法测定 [J]. 湖北农业科学, 2014, 53(2): 419-420.
- [10] 白京生. 测定环境样品中痕量镉的化学分析方法 [J]. 天津化工, 2013, 2: 27-29. ■

### 2.1.2 待测水样与馏分的酚含量关系

实验前,需对蒸馏器进行充分清洗,冲洗水为无酚的蒸馏水。实验中,选择了 1.00、5.00、10.00、20.00、35.00、50.00、80.00、100.00 mg/L8 个不同质量浓度的苯酚标准液依次进行测试且测试时质量浓度由低到高,每个质量浓度取馏分样品 10 次。每个质量浓度的标准液及其馏分酚质量浓度的实验结果如表 1 所示。

表 1 苯酚标准液与其馏分的实验结果

| $\rho_1/(mg \cdot L^{-1})$ | $\rho_2/(mg \cdot L^{-1})$ | STDEV | RSD/% |
|----------------------------|----------------------------|-------|-------|
| 1.00                       | 2.31                       | 0.25  | 10.8  |
| 5.00                       | 5.00                       | 1.00  | 20.0  |
| 10.00                      | 10.83                      | 0.53  | 4.9   |
| 20.00                      | 20.50                      | 0.71  | 3.5   |
| 35.00                      | 34.90                      | 0.99  | 2.8   |
| 50.00                      | 49.90                      | 1.20  | 2.4   |
| 80.00                      | 75.50                      | 2.32  | 3.1   |
| 100.00                     | 97.04                      | 2.72  | 2.8   |

注: $\rho_1$  为酚标准液质量浓度; $\rho_2$  为馏分酚质量浓度的平均值;STDEV 为标准方差,RSD 为相对标准方差。

从表 1 可以看出,苯酚标准液的质量浓度为 10.00 mg/L 以下的 RSD 较大,10.00 mg/L 以上的 RSD 均小于 5%,说明该在线蒸馏装置更适合处理酚质量分数在 10.00 mg/L 以上的待测水样。

苯酚标准液与其馏分的线性关系如图 2 所示。由图 2 可以看出,苯酚标准液与其馏分酚质量浓度之间的线性关系为  $\rho_2 = 0.9603\rho_1 + 1.1244$ ,  $R^2 = 0.9989$ ,线性方程的斜率为 0.9603,表明进入蒸馏器的待测水样酚质量浓度与馏分的酚质量浓度相差不大,待测水样中的挥发酚损失很少,且相关系数为 0.9989,表明线性关系很好,蒸馏装置在上述工作条件下可以取得良好的实验效果。

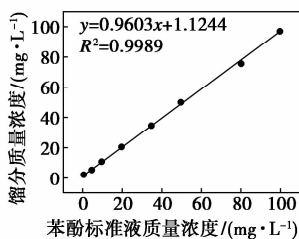


图 2 苯酚标准液与其馏分的线性关系

## 2.2 在线检测系统

### 2.2.1 在线检测装置的工作条件

4-氨基安替比林溶液和铁氰化钾溶液流量为

0.33 mL/min;氢氧化钠溶液流量为 4.84 mL/min;样品流量为 0.29 mL/min;进入 10 min 反应环的流量为 0.71 mL/min;721 分光光度计的波长设置为 510 nm。

### 2.2.2 缓冲液对在线检测结果的影响

氨-氯化铵缓冲液在实际配制与使用时有刺激性的氨气逸出,对实验人员的健康造成影响。故将  $pH = (10.0 \pm 0.2)$  的缓冲液换成没有气味且易于配制与处理的  $pH = 10.5$  的氢氧化钠溶液。经过对实际含酚污水的检验可知,将氨-氯化铵缓冲液改为氢氧化钠溶液对待测水样中挥发酚的测定结果没有影响。

### 2.2.3 在线检测系统的标准曲线建立及重复实验

选择 0.00、1.20、12.00、24.00、48.00、60.00、84.00、108.00、180.00 mg/L 的酚标准液进行测定分析,得到吸光度与酚质量浓度的标准曲线方程为  $A = 0.0047\rho$ ,  $R^2 = 0.9949$ 。在线检测系统的标准曲线如图 3 所示。

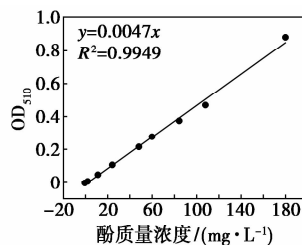
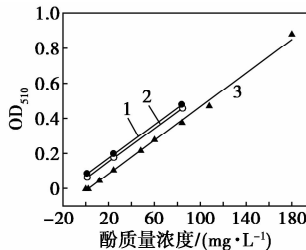


图 3 在线检测系统标准曲线

为了考察标准曲线方程的稳定性,分别在不同的 3 d 进行平行实验,所得标准曲线方程分别为  $A = 0.0047\rho$ ,  $A = 0.0047\rho + 0.0587$ ,  $A = 0.0048\rho + 0.0741$ ,  $R^2$  分别为 0.9949、0.9990、1.000,标准曲线重复性实验结果如图 4 所示。



注:1 的方程为  $y = 0.0048x + 0.0741$ ,  $R^2 = 1$ ;2 的方程为  $y = 0.0047x + 0.0587$ ,  $R^2 = 0.9990$ ;3 的方程为  $y = 0.0047x$ ,  $R^2 = 0.9949$ 。

图 4 标准曲线重复实验

结果表明,标准曲线方程的斜率稳定性良好,而截距有所变化,截距的变化是由于分光光度计的零

点漂移所致。综合考虑,在线检测系统的标准曲线方程稳定性较好,但是需要在每次使用在线检测系统时进行零点校正。

### 2.3 在线蒸馏与在线检测系统的耦合

#### 2.3.1 在线蒸馏-检测系统的方法性能分析

将在线蒸馏系统与在线检测系统耦合后可得吸光度与酚质量浓度的线性方程为  $A = 0.0045\rho + 0.0057$ ,  $R^2 = 1$ 。在线蒸馏-检测系统吸光度与酚质量浓度的关系如图5所示。

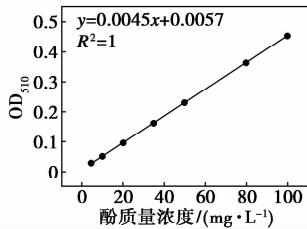


图5 在线蒸馏-检测系统吸光度与酚质量浓度的关系

#### 2.3.2 在线蒸馏-检测系统的灵敏度、检出限<sup>[10]</sup>、精确度

在线蒸馏-检测系统的灵敏度为0.0045,检出限为0.81 mg/L,线性检测范围为1.00 ~ 180.00 mg/L。对10.00 mg/L和35.00 mg/L苯酚标准液平行测定8次,其结果的平均值分别为10.91 mg/L和34.90 mg/L,相对标准偏差分别为3.5%和2.8%。

表2 精确度实验结果 mg/L

| 测定次数  | 10.00 mg/L 酚标准液 | 35.00 mg/L 酚标准液 |
|-------|-----------------|-----------------|
| 1     | 10.07           | 34.67           |
| 2     | 10.66           | 33.36           |
| 3     | 10.80           | 35.77           |
| 4     | 11.09           | 35.11           |
| 5     | 11.09           | 33.80           |
| 6     | 11.17           | 35.18           |
| 7     | 11.24           | 35.84           |
| 8     | 11.17           | 35.47           |
| Ave   | 10.91           | 34.90           |
| RSD/% | 3.5             | 2.8             |

#### 2.3.3 实际含酚污水的检测及加标回收率实验

对实验室内自制的活性污泥系统中的曝气池的污泥液、自配的模拟污水及鱼缸水进行加标回收实验,污泥液、模拟污水及鱼缸水加入酚后,不需进行任何预处理直接进入在线蒸馏-检测系统,结果如表3所示。结果表明,加标回收率为99.8% ~

104.0%,相对标准偏差在0.0% ~ 2.4%。

表3 含酚污水检测及加标回收率实验

| 实际水样   | 背景值/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 加入酚<br>质量浓度/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 在线检<br>测结果/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 回收<br>率/% | RSD/<br>% |
|--------|-------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------|-----------|
| 曝气池污泥液 | 0.00                          | 12.00                                 | 12.50                                | 104.0     | 0.0       |
| 模拟污水   | 0.00                          | 24.00                                 | 24.70                                | 103.0     | 0.3       |
| 鱼缸水    | 0.00                          | 50.00                                 | 49.90                                | 99.8      | 2.4       |

## 3 结论

挥发酚在线检测系统可实现对1.00 ~ 180.00 mg/L的实际含酚污水进行自动检测。系统的线性方程为  $A = 0.0045\rho + 0.0057$ , 相关系数  $R^2 = 1$ , 检出限为0.81 mg/L, 对10.00 mg/L和35.00 mg/L酚的标准液平行测定8次,其结果的平均值为10.91 mg/L和34.90 mg/L,相对标准偏差为3.5%和2.8%,加标回收率在99.8% ~ 104.0%。同时成功地将氨-氯化铵缓冲液替换为与其pH相当的氢氧化钠溶液。

## 参考文献

- [1] 吴勇民,李甫,黄咸雨,等. 含酚废水处理新技术及其发展前景[J]. 环境科学与管理,2007,32(3):150-153.
- [2] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1997:460-462.
- [3] 刘亚苓,王玉娥,郝金枝. 水中挥发酚的测定方法研究进展[J]. 理化检验:化学分册,2013(07):893-896.
- [4] 汪言满,李坤平,叶树才. 连续流动分析仪测定水体中挥发酚的方法研究[J]. 工业水处理,2005,25(01):49-51.
- [5] Xie Y, Zhang X, Wang W. Determination of volatile phenol in tannery effluent[J]. Journal of the Society of Leather Technologists & Chemists, 2008, 92(1):30-33.
- [6] Zhang X, Zhao Y, Wang Y, et al. Spectrophotometric determination of trace volatile phenol in water samples[J]. Asian Journal of Chemistry, 2012, 24(11):5395-5396.
- [7] Ni H Q, Jie D, Shi J J, et al. Ionic liquid as extraction agent for detection of volatile phenols in wastewater and its regeneration[J]. Journal of Separation Science, 2010, 33(9):1356-1359.
- [8] 李军,江峰琴. 酚类水质在线自动监测仪的现状与问题[J]. 环境科学与管理,2010,35(10):122-124.
- [9] 杨威,洪陵成,张红艳,等. 油浴预蒸馏-流动注射光度法在线测定水中挥发酚[J]. 化工环保,2011,31(2):181-185.
- [10] 赵云. 流动注射分光光度法测定废水中挥发酚[D]. 江苏:河海大学,2007. ■