



推荐阅读:

[广西城市污水处理厂污泥产生及处置现状分析](#)

[平顶山市煤矿区土壤重金属污染程度评价](#)

[基于灰色关联分析法的宜昌市空气质量影响因素分析](#)

[废旧锂离子电池流向及管理现状调研](#)

[生物法处理气态污染物的研究现状与应用前景](#)

[环境敏感区农村生活污水处理工艺设计案例分析](#)

[氨法脱硫+低温 SCR 脱硝工艺在焦炉烟气净化中的应用](#)

[反渗透双膜工艺处理印染废水研究进展](#)

[重金属污染土壤修复技术研究进展](#)

[基于 SARIMA 模型的二氧化氮时间序列预测研究](#)

[碳基功能材料在土壤修复中的应用](#)

[虾蟹壳对水中刚果红吸附性能的研究](#)

[农村生活垃圾生物质热解和燃烧气相数值模拟](#)

[基于灰色 GM\(1, 1\)模型的成都市大气污染物浓度预测](#)

[江苏省非道路移动源大气污染排放清单研究](#)

[欧盟 15 国污水污泥产生量与处理处置方法对比](#)

[基于 Hydrus-1D 的粉煤灰堆场 Cr\(VI\) 在包气带中迁移规律的研究](#)

[工业废水活性炭深度处理的研究](#)



移动扫码阅读

杜松,王吉坤,李璇,等.一种新型自动化总酚测定方法的研究与应用[J].能源环境保护,2020,34(3):14-18.

DU Song, WANG Jikun, LI Xuan, et al. Research and application of a new automatic determination method of total phenol[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(3): 14-18.

一种新型自动化总酚测定方法的研究与应用

杜松¹, 王吉坤², 李璇^{3,*}, 寇丁桀⁴, 谯贵川⁴, 黄荣法⁵

(1. 中国煤炭地质总局勘查研究总院, 北京 100039;

2. 煤炭科学技术研究院有限公司煤化工研究分院, 北京 100013;

3. 四川省环境工程评估中心, 四川 成都 610093;

4. 成都理工大学生态环境学院, 四川 成都 610059;

5. 萍乡煤科环保科技有限公司, 江西 萍乡 337022)

摘要:介绍了一种基于自动化测定仪的新型总酚检测方法,将其与传统手动检测方法的结果进行了对比。结果表明:该方法的检出限为 0.004 5 mg/L,仪器误差≤3%,仪器精密度≥95%,加标回收率在 96%~103%。与传统人工滴定方法对比,该法误差更小,可减少实验人员与有毒药品接触。

关键词:总酚自动测定仪;检出限;准确度;精密度;加标回收率

中图分类号:X853

文献标志码:A

文章编号:1006-8759(2020)03-0014-05

Research and application of a new automatic determination method of total phenol

DU Song¹, WANG Jikun², LI Xuan^{3,*}, KOU Dingjie⁴, QIAO Guichuan⁴, HUANG Rongfa⁵

(1. General Prospecting Institute China National Administration of Coal Geology, Beijing 100039, China;

2. Branch Research Institute of Coal Chemical of China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;

3. Sichuan Environment & Engineering Appraisal Center, Chengdu 610093, China;

4. Institute of Ecological Environment, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

5. P. X. M. K. Environmental Science and Technology Co., Ltd., Pingxiang 337022, China)

Abstract: A new detection method of total phenol based on automatic measuring instrument was introduced, and the results of this method were compared with traditional manual detection methods. The results show that the detection limit of the instrument is 0.004 5 mg/L, and the error rate is less than 97%, the precision is less than 95%, and the spike recovery is 96%~103%. Compared with the traditional manual titration method, the error of the new detection method of total phenol is smaller, which can reduce the contact between laboratory personnel and toxic drugs.

Key Words: Total phenol automatic measuring instrument; Detection limit; Accuracy; Precision; Spike recovery

0 引言

煤化工、石油化工等企业会产生大量的含酚废

水^[1-2]。酚类物质是一种原型质毒物,对各种生物个体都有毒害作用,而且酚类物质对水体水源、水生生物、农作物也会产生严重的影响,是美国环保

收稿日期:2020-02-23

基金项目:中国煤炭地质总局科技创新项目(ZMKJ-2019-J06)

第一作者简介:杜松(1987-),男,黑龙江齐齐哈尔人,助理研究员,博士研究生,研究方向为煤矿矿井水及煤化工废水处理。Tel: 13381166663. E-mail: DUSONG_2019@126.com

通讯作者简介:李璇(1988-),女,宁夏银川人,工程师,主要从事环境治理及环境咨询行业。Tel: 15928056519. E-mail: 754814142@qq.com

署(EPA)列出的129中优先控制的污染物之一。

在我国,含酚废水也被列为重点关注的有害废水之一^[3-4]。酚类有机物中最受关注的是苯酚,国家的多项污染物控制标准中都明确了苯酚的排放限值及检测方法。但是,目前对水中总酚含量的测定尚没有国标方法,各企业依据行规方法对总酚进行测定,通常是人工手动检测,效率低、差异大,因此总酚检测方法的标准化及检测自动化的实现仍是行业有待解决的问题。在调研各企业总酚测定方法的基础上,最终建立了适合各企业的总酚测定方法,并在此基础上研究了自动化测试总酚的方法以及开发了仪器。经过试验分析研究,证明新方法较之传统滴定方法可实现对水中总酚含量的高效、准确、快速地检测,避免了传统滴定方法带来的测定误差大、实验人员接触有毒物质等不足。

1 材料与方法

1.1 仪器及设备

总酚自动测定仪包括废水槽、蒸馏水槽、反应滴定装置、定时加药系统(硫酸槽、溴标液槽、碘化钾槽、硫代硫酸钠槽)、光源、控制器和输入输出单元,如图1所示。

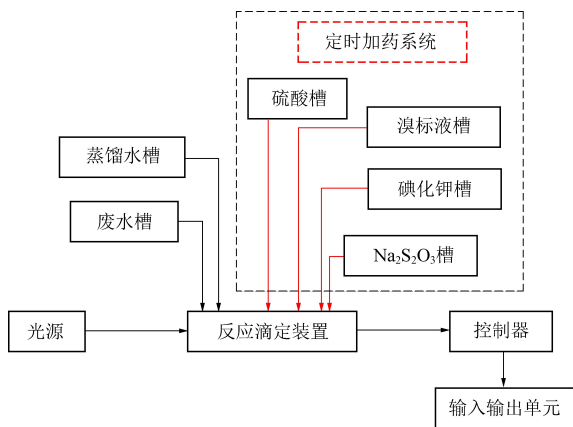


图1 总酚自动测定仪结构示意图

反应滴定装置及定时加药系统是该仪器的核心部件。其中反应滴定装置包括滴定管、搅拌器和颜色传感器。滴定管用于盛放待检测的废水样品及后续的滴定,并连接定时加药装置,搅拌器设在试杯内,光源、试杯和颜色传感器位于同一光轴上,控制器分别连接定时加药装置、控制器、输入输出单元及颜色传感器。定时加药系统包括硅胶管、滴定固定块、定量管和驱动组件。定量管盛放有滴定液,定量管和驱动组件设在滴定固定块上,硅胶管连接定量管和滴定管,驱动组件连接定量

管,推动定量管定量输出滴定液。

1.2 总酚测定方法

总酚含量的测定采用溴化容量法。传统人工滴定法采用过量溴溶液与酚生成三溴酚,并进一步生成溴代三溴酚。剩余溴与碘化钾反应生成游离碘,同时溴代三溴酚与碘化钾反应生成三溴酚和游离碘,最后用硫代硫酸钠溶液滴定游离碘,当达到滴定终点前滴加淀粉溶液,通过肉眼识别颜色变化,最终根据硫代硫酸钠消耗量计算总酚的含量。

仪器法测定即定时加入上述试验药剂后,最后通过吸光度的变化计算总酚含量。

1.3 实验方法

1.3.1 仪器及试剂

仪器:PXMK-ZFCD-1型总酚自动测定仪(生产厂家:萍乡煤科环保科技有限公司)

试剂:苯酚标准溶液1000 mg/L(国家环保部标准样品研究所),98%浓硫酸,0.1 mol/L溴标准溶液(由溴酸钾和溴化钾反应生成),10% KI溶液,0.1 mol/L硫代硫酸钠标准溶液。

称取2.748 g溴酸钾溶于蒸馏水,加入10 g溴化钾,使其溶解,随后移入1000 ml容量瓶中,稀释至标线,配制0.1 mol/L溴标准溶液;称取10 g KI溶于蒸馏水,随后移入100 mL容量瓶中,稀释至标线,配制10% KI溶液;称取16 g无水硫代硫酸钠溶于蒸馏水,随后移入1000 mL容量瓶中,稀释至标线,配制0.1 mol/L硫代硫酸钠标准溶液。

1.3.2 标准曲线绘制

苯酚标准溶液1000 mg/L,将苯酚标准溶液分别稀释至0、0.5、1、2、4、6、8、10 mg/L,测定不同苯酚浓度下的吸光度。以苯酚浓度为横坐标,以吸光度为纵坐标绘制曲线。绘制曲线如图2所示。

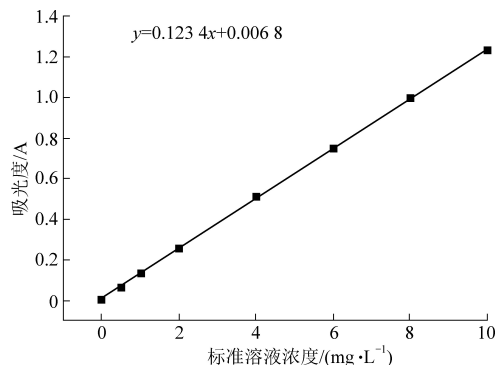


图2 标准曲线绘制

仪器测定酚标准溶液与吸光度的标准曲线方

程为 $y = 0.1234x + 0.0068$, 线性相关系数 $R^2 = 0.9999$ 。

1.3.3 水样的预处理

(1) 水样采集后置于硬质的玻璃瓶中, 置于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷藏, 并在 24 h 内测定。

(2) 若水样中存在以下干扰物质, 则需要分别做以下处理。

① 无机杂质在静置过程中沉淀, 轻油类物质也可分离。

② 当水样中存在氧化剂(如游离氯等), 需加入过量的硫酸亚铁去除。

③ 当水样中存在硫化物, 需加入磷酸酸化, 置于通风柜内进行搅拌曝气, 直至生成的硫化氢完全逸出。

2 结果及讨论

2.1 仪器检出限

仪器检出限^[5-6]即仪器在可靠检测出最小信号的基础上所对应的待测组分的最小值。仪器检出限反映了仪器自身的检出能力, 其检测方法为: 在一定时间内采用纯水连续重复测定次数 ≥ 12 次, 以 3 倍标准偏差对应的含量表示。

本仪器检出限的测定采用 PXMK-ZFCD-1 型总酚自动测定仪对纯水水样(总酚含量为 0)连续进行总酚含量测定实验 15 次。

由表 1 测定的实验数据可得出: 测定纯水 15 次的酚含量后计算出的检出限 0.0045 mg/L , 低于 HJ503—2009 采用 4-氨基安替比林分光光度法^[7]测定工业废水和生活废水挥发酚的检出限 0.01 mg/L 。

表 1 仪器检出限实验测试数据

实验次数	吸光度 A	标准偏差	检出限测定值 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	0.0069		
2	0.0070		
3	0.0069		
4	0.0070		
5	0.0068		
6	0.0069		
7	0.0070		
8	0.0071	0.0015	0.0045
9	0.0069		
10	0.0069		
11	0.0070		
12	0.0071		
13	0.0071		
14	0.0069		
15	0.0069		

因现在市场未出现总酚测定仪, 因此与其他水质(比如实验室氨氮自动分析仪)检测仪器对比, 总酚自动测定仪检出限符合标准 JB/T 11938—2014 对仪器检出限 $\leq 0.020\text{ mg/L}$ 的要求。

2.2 仪器精密度及准确度

(1) 仪器精密度及准确度^[8-9]的确定

实验采用不同质量浓度的标准酚溶液(0.5、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mg/L)测定仪器的精密度及准确度, 结果如表 2 所示。

表 2 仪器精密度及准确度的确定

标准溶液浓度 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	实验测定浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)					相对误差 /%	相对标准偏差 (RSD)/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次		
0.5	0.4732	0.5313	0.4858	0.4492	0.5137	-1.87	3.25
1.0	0.9487	0.9689	0.9384	1.0508	0.9586	-2.69	4.49
2.0	1.9485	1.9392	2.0312	1.9472	2.0116	-1.22	4.26
4.0	3.9282	4.0312	4.0216	4.0194	3.9768	-0.11	4.30
6.0	5.9387	5.9253	5.9186	6.0121	6.0216	-0.61	4.96
8.0	8.0313	8.0416	8.0315	7.9656	7.9554	0.06	4.11
10.0	9.9653	10.0462	10.0428	9.9756	9.9545	-0.03	4.41

(2) 仪器精密度及准确度的验证

实验采用仪器对已知总酚含量的 3 种废水(每种水样均稀释 1 000 倍, 总酚含量为 4.68、

5.76、6.21 mg/L)测定, 以验证仪器的精密度及准确度, 结果如表 3 所示。

表3 仪器精密度及准确度的验证

水样	实验测定浓度/(mg·L ⁻¹)					相对误差 /%	相对标准偏差 (RSD)/%
	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次		
水样1	4.652 9	4.623 1	4.693 8	4.692 1	4.633 9	-0.45	3.26
水样2	5.721 2	5.712 0	5.793 1	5.713 9	5.722 9	-0.48	3.41
水样3	6.176 2	6.165 3	6.231 4	6.241 9	6.233 1	-0.01	3.59

由表2中标准酚溶液的实验测定数据可确定,仪器误差 $\leq 3\%$,仪器精密度 $\geq 95\%$ 。

由表3中试剂水样的实验测定数据可进一步验证仪器的误差 $\leq 3\%$,仪器精密度 $\geq 95\%$;即仪器具有较高的准确性及重现性。

2.3 加标回收率

加标回收率^[10-11]是实验室内用以自控的一种质量控制技术。计算方法如下:

加标回收率 = (加标试样测定值 - 试样测定值) ÷ 加标量 × 100%

即加标试样所得的结果减去未加标试样所得的结果,其差值同加入标准物质的理论值之比即为样品加标回收率。

采用仪器法得到的上述标准曲线进行加标回收实验,结果如表4所示。测得的回收率在96%~103%。即仪器法测定水质总酚具有较好的回收率。

表4 加标回收实验结果

水样	原有量 /(mg·L ⁻¹)	加标量 /(mg·L ⁻¹)	回收量 /(mg·L ⁻¹)	回收率 /%
水样1	4.68	1.0	5.692 4	101.24
水样2	5.76	1.0	6.722 9	96.29
水样3	6.21	1.0	7.233 5	102.35

2.4 仪器法与传统法测定结果对比

采用传统人工滴定方法与仪器法对已知总酚含量的水样(预先对标样及实际废水样进行稀释)进行分析,结果如表5所示。

由表5实验数据可得到:(1)传统人工滴定方法与仪器法均能准确的测定水样中总酚的含量;(2)相比传统人工滴定方法,仪器法测定更加准确且具有更小的误差。因此仪器法在测定结果上可完全代替人工滴定方法进行总酚含量的测定。

表5 不同总酚测定方法对比结果

水样/ (mg·L ⁻¹)	总酚含量/(mg·L ⁻¹)		误差/%		
	仪器法	传统人工 滴定法	仪器法	传统人工 滴定法	
标样1	4.00	3.948 2	3.92	1.29	2.03
标样2	10.00	10.042 8	10.23	0.43	2.29
水样1	4.68	4.692 4	4.62	0.26	1.28
水样2	5.76	5.722 9	5.83	0.64	1.22
水样3	6.21	6.233 5	6.34	0.38	2.09

3 结论

通过实验分析,得到以下结论:

(1)仪器检出限0.004 5 mg/L,仪器误差 $\leq 3\%$,仪器精密度 $\geq 95\%$,加标回收率在96%~103%。

(2)与传统人工滴定方法对比,仪器法测定结果误差更小仅为0.43%,稳定性提高200%以上,且避免实验人员与有毒药品接触,可完全代替人工滴定方法进行总酚的测定。

(3)新的总酚测定方法有利于更好的对煤化工、石油化工废水中的酚类进行研究,将带来更好的环境效益及经济效益。

参考文献

- [1] 普煜,陈樑,宁平. 鲁奇炉渣在废水净化中的应用研究[J]. 工业水处理, 2007, 27(5): 59-62.
- [2] Gai H J, Jiang Y B, Qian Y, et al. Conceptual design and retrofitting of the coal-gasification wastewater treatment process[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 138: 84-94.
- [3] GB8978-1996. 污水综合排放标准[S].
- [4] GB5749-85. 生活饮用水卫生标准[S].
- [5] 冉敬,杜谷,杨乐山,等. 探讨检出限的定义及分类的探讨及其相关概念[J]. 岩矿测试, 2008, 27(2): 155-157.
- [6] 孙明山. 检出限的分类与计算方法[J]. 现代化农业, 2012(3): 33-34.
- [7] HJ503-2009. 挥发酚的测定4-氨基安替比林分光光度法[S].

- [8] 刘芳芳. COD 快速测定仪测定工业污水中的氨氮 [J]. 山西化工, 2011, 31 (1): 49-51.
- [9] 胡志鲜, 白天雄, 张耀华, 等. 酚微生物传感器快速测定仪的研制 [J]. 河北轻化工学院学报, 1998, 19 (44): 80-83.
- [10] 麦贤浩, 洗慧婷. 在线监测仪器加标回收率验收监测方法探讨 [J]. 仪器仪表与分析监测, 2008 (2): 37-38.
- [11] 张成伟, 夏莉, 金河. 自动氨氮测定仪在水质分析中的研究与应用 [J]. 河南化工, 2017, 34 (11): 48-50.