

Preliminary Experimental Study on Determinating Volatile Phenolic Compounds of Water by Optimizing Buffer Solution

Jing Ma

Research Institute of Environmental Protection Technology, YuanDa Science and Technology Park, Shenyang Liaoning
Email: majing@cnyd-sci.com

Received: Nov. 2nd, 2015; accepted: Nov. 23rd, 2015; published: Nov. 26th, 2015

Copyright © 2015 by author and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial International License (CC BY-NC).

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



Open Access

Abstract

In practical analysis work, 4-APP spectrophotometric method has been used for determinating volatile phenolic compounds of water. The experimental results show that the value of R^2 of calibrated curve is usually less than 0.999, and the repeatability of data is poor in the same experiment. From the point of buffer solution, the effects of different buffer capacities and dosages on the linear regularity of calibrated curve and the repeatability of data are investigated. Actual water samples are also simulated to determinate the best buffer capacity and dosage. The result of experiment shows that the value of R^2 of calibrated curve is more than 0.999 and the repeatability of data is good with the mentioned buffer capacity and dosage (buffer solution IV, 2.0 ml).

Keywords

Buffer Solution, Calibrated Curve, Linear, Repeatability

浅谈优化缓冲溶液测定水质挥发酚实验的探讨

马 静

沈阳远大科技园有限公司环保技术研究院, 辽宁 沈阳

Email: majing@cnyd-sci.com

收稿日期: 2015年11月2日; 录用日期: 2015年11月23日; 发布日期: 2015年11月26日


摘要

在实际分析工作中, 采用4-氨基安替比林分光光度法(HJ 503-2009)测定水质中挥发酚。实验结果显示, 校准曲线的 R^2 值经常达不到0.999以上, 而且在同一次测量过程中数据的重复性差。从缓冲溶液的角度出发, 探讨不同缓冲容量及用量对校准曲线的线性规律及数据的重复性的影响, 并模拟实际水样进行分析, 从而确定最佳的缓冲容量及用量。实验结果表明采用此缓冲容量及用量(缓冲溶液IV, 用量2.0 ml), 校准曲线的 R^2 值能达到0.999以上, 且数据的重复性好。

关键词

缓冲溶液, 校准曲线, 线性, 重复性

1. 引言

羟基(-OH)与苯环()相连的化合物是酚, 酚类为原生质毒, 属高毒物质。酚类主要来自炼油、炼焦等化工废水。根据酚类能否与水蒸气一起蒸出, 分为挥发酚与不挥发酚。一般认为, 沸点在 230℃以下 为挥发酚, 通常为一元酚。

目前水质挥发酚的分析方法普遍采用 4-氨基安替比林光度法。当水样中挥发酚浓度低于 0.5 mg/L 时采用 4-氨基安替比林萃取光度法, 浓度高于 0.5 mg/L 时采用 4-氨基安替比林直接光度法 [1]。笔者均采用 4-氨基安替比林直接光度法, 并从缓冲溶液出发, 探讨不同缓冲容量及用量对校准曲线的线性规律及数据的重复性的影响, 并模拟实际水样进行分析, 从而确定最佳的缓冲容量及用量。

2. 实验

2.1. 仪器与试剂

仪器: 紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司, T6; 实验室 pH 计, 上海仪电科学仪器股份有限公司, PHSJ-4A; 电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司, ME204; 超纯水器, 北京同泰联科技发展有限公司, TTL-10B。

试剂: 苯酚贮备液(经标定 $\rho_{C_6H_5OH} = 1.0224 \text{ g/L}$); 苯酚工作液(苯酚贮备液稀释 100 倍); 4-氨基安替比林(2%); 铁氰化钾(8%); 磷酸 I (移取 1.40 ml 磷酸至 1000 ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 测得 $\text{pH} = 2.010$ 、 $T = 23.6^\circ\text{C}$); 磷酸 II (移取 1.00 ml 磷酸 I 至 250 ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 测得 $\text{pH} = 4.176$ 、 $T = 23.6^\circ\text{C}$) [2]; 氨-氯化铵缓冲溶液(I、II、III、IV, 配制的浓度详见 3 实验结果与讨论)。所用药品均为分析纯, 所用水均由超纯水器制得。

2.2. 实验原理

酚类化合物于 $\text{pH} (10.0 \pm 0.2)$ 介质中, 在铁氰化钾存在下, 与 4-氨基安替比林反应, 生成橙红色的叫噪安替比林染料, 其水溶液在 510 nm 波长处有最大吸收。

显色后, 在 30 min 内, 于 510 nm 波长测定吸光度 [3]。

2.3. 实验方法

实验部分均由两部分组成，一部分是校准曲线，一部分是带点测量(取苯酚工作液 5.00 ml，三组平行测量)，均参照 4-氨基安替比林直接光度法(HJ 503-2009)，带点测量应与校准曲线同时测定。

讨论的焦点主要集中在不同缓冲容量及不同用量对校准曲线的线性规律以及数据的重复性的影响，因此进行单一变量的操作。除了加入缓冲溶液这一操作有所不同，其他所有操作均与 HJ 503-2009 一致。

2.4. 数据处理方法

公式：偏差 $d_i = x_i - x_0$ ；

标准偏差 $s = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$ ；

相对标准偏差 = $\frac{s}{x_0} \times 100$ 。

相对标准偏差 [4]能衡量数据的分散程度，其值越大，说明分散程度越大，数据的重复性越小；反之，相对标准偏差的值越小，数据的分散程度越小，数据的重复性越大，进一步说明实验操作具有可重复性。实验部分均以校准曲线(5.00 ml, 51.120 μg)为 x_0 ，以带点测量的点为 d_i 进行相对标准偏差的计算，这样可以讨论在同一次测量当中数据的重复性。

3. 实验结果与讨论

通过表 1 可以看出：

1) 对比缓冲溶液 I 与 III，二者 pH 相近。当用量相同时，采用缓冲溶液 III，酚标准工作液的校准曲线的 R^2 值均达到 0.999 以上且相对标准偏差较小，这说明采用缓冲溶液 III 有利于酚标准工作液的校准曲线的线性规律及数据的重复性。

从氨-氯化铵缓冲溶液中缓冲对的性质出发，氯化铵易溶于水，而氨水易挥发。缓冲对的相对浓度越高，氨水越容易挥发，即所谓“跑氨”现象越明显，pH 波动也会越大，体系的显色也越不稳定，因此缓冲溶液 III 有利于酚标准工作液的校准曲线的线性规律及数据的重复性。这一点对比 pH 相近的缓冲溶液 II 与 IV 也可证明。

Table 1. Date of different buffer solution

表 1. 不同缓冲溶液的数据

缓冲溶液	缓冲溶液 I		缓冲溶液 II		缓冲溶液 III		缓冲溶液 IV		
$m_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ (g)	20.0623		2.0066		0.5357		0.5366		
$V_{\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}}$ (ml)	100		14.65		10.50		4.00		
$V_{\text{总}}$ (ml)			100		100		100		
pH	10.740		10.226		10.703		10.075		
t ($^{\circ}\text{C}$)	21.0		25.1		23.8		24.9		
缓冲溶液用量(ml)	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	1.0	2.0
R^2	0.9978	0.9978	0.9999	0.9993	0.9999	0.9995	0.9999	0.9999	0.9999
相对标准偏差(%)	2.22	6.40	1.36	2.99	0.97	3.83	1.95	1.42	0.62

2) 对比缓冲溶液 III 与 IV, 当缓冲溶液用量由 0.5 ml 增加到 2.0 ml 时, 采用缓冲溶液 IV, 酚标准工作液的校准曲线的 R^2 值均为 0.9999, 而且相对标准偏差均小于 2, 数据稳定。由此可以得出缓冲溶液 IV 更适合挥发酚的实验。

对比缓冲溶液 III 与 IV, 前者氨水的浓度大, “跑氨”现象明显, pH 有波动, 显色效果不如后者稳定。此外, 根据缓冲溶液的性质可知, 当缓冲对的浓度之比等于 1 时缓冲能力最强, 而缓冲对浓度之比越接近 1 缓冲能力越强 [4], 因此采用缓冲溶液 IV 的校准曲线线性规律及数据的重复性好于采用缓冲溶液 III。

3) 对比缓冲溶液 IV 的三组实验可以看出, 当缓冲溶液 IV 用量为 2.0 ml 时, 相对标准偏差最小, 数据最稳定。可以初步得出实验的最佳条件是采用缓冲溶液 IV, 用量为 2.0 ml。

对于缓冲溶液 IV, 氨水的量很少, “跑氨”现象已不明显, 当缓冲溶液用量增加时, 缓冲对的相对浓度也增加, 缓冲能力也增强 [5], 显色稳定。

通过以上讨论, 可以初步得出实验的最佳条件是采用缓冲溶液 IV, 用量为 2.0 ml。将这一条件应用到实际水样, 讨论可行性。

4. 模拟实际水样进行实验

4.1. 实验方法

由于水样采集的时候加入磷酸酸化使之 pH 约为 4, 而且蒸馏过程中也加入磷酸使甲基橙呈橙红色(甲基橙的显色范围是: 红 3.1~4.4 黄), 因此实际水样的 pH 也约为 4。

移取 2.00 ml 苯酚贮备液于烧杯中, 加入少量水, 加入 1.20 ml 磷酸溶液 I, 转移至 200 ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 此为实际水样的苯酚工作液。测得 pH = 4.152、T = 22.8℃, 使用时当天配制。

依然参照 HJ 503-2009, 只是在操作中, 用磷酸 II 将各比色管中溶液稀释至标线, 加入 2 ml 缓冲溶液 IV, 其他操作均同于 HJ 503-2009。

4.2. 实验结果与讨论

由图 1 可知, 缓冲溶液 IV 用量为 2.0 ml 时用于模拟水样的校准曲线 R^2 值为 0.99997, 线性规律好; 由表 2 可知, 数据的相对标准偏差值低, 重复性好。这说明缓冲溶液 IV 用量为 2.0 ml 对于实际水样具有操作意义。

实际上, 根据分布分数的公式

$$\delta^{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{c} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_b}{K_b + [\text{OH}^-]}$$

$$\delta_2^{\text{NH}_4^+} = \frac{K_b}{K_b + [\text{OH}^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{1.8 \times 10^{-5} + 10^{-4.2}} = 0.22$$

$$\delta_1^{\text{NH}_4^+} = \frac{K_b}{K_b + [\text{OH}^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{1.8 \times 10^{-5} + 10^{-3.8}} = 0.10$$

根据缓冲容量的公式

$$\begin{aligned} \alpha &= \Delta[\text{NH}_4^+] = (\delta_2^{\text{NH}_4^+} - \delta_1^{\text{NH}_4^+}) c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \quad (c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]) \\ &= (0.22 - 0.10) \times \frac{\left(\frac{4 \times 14}{100} + 0.1\right) \times 2}{52} = 0.003046 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

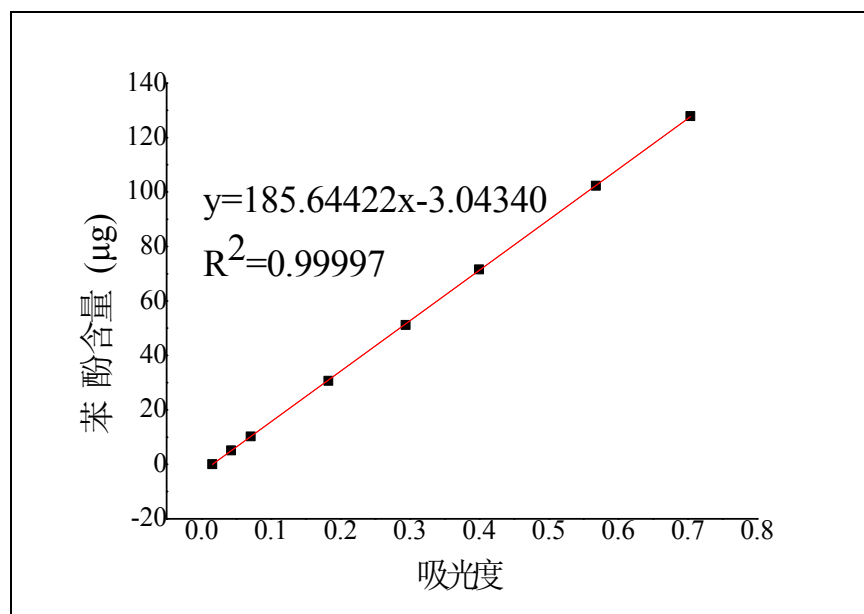


Figure 1. Calibrated curve of simulated actual water samples

图 1. 模拟实际水样校准曲线

Table 2. Analytical results of simulated actual water samples

表 2. 模拟实际水样带点测量结果

	#1	#2	#3
吸光度	0.294	0.293	0.292
对应苯酚含量(µg)	51.536	51.350	51.165
平均值(µg)		51.350	
相对标准偏差(%)		0.66	

即如果采用缓冲溶液 IV 用量 2.0 ml, 使溶液体系的 pH 由 10.2 变化到 9.8, 需要加入 H^+ 的浓度为 0.003046 mol/L, 相对应的 $pH = 2.52$ 。换言之, 采用缓冲溶液 IV 用量 2.0 ml 时, 为了保证体系的 pH 在 10.0 ± 0.2 范围内, 水样的 pH 最低为 2.52 [4]。而实际水样的 pH 约为 4, 因此采用缓冲溶液 IV 用量 2.0 ml 可用于实际水样。

5. 结论

1) 通过表 1 的比较, 缓冲溶液 IV 在酚标准工作液的校准曲线的线性规律及数据的重复性方面是最佳的, 进一步说明采用缓冲溶液 IV 应用于测定水质挥发酚的实验中具有可行性而且在实际操作方面有可重复性。此外, 相对于参照 HJ 503-2009 配制的缓冲溶液 I, 缓冲溶液 IV 在很大程度上节约了试剂。

2) 通过模拟实验及讨论可以确定, 缓冲溶液 IV 用量 2.0 ml 可以应用于 pH 大于 2.52 的实际水样, 操作可行且数据稳定。

3) 鉴于氨-氯化铵缓冲溶液中缓冲对的性质, 建议配制好缓冲溶液 IV 后, 将其置于冰箱中保存。

参考文献 (References)

- [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[M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 458-462.

- [2] 宋天佑, 程鹏, 王杏乔. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 213-220.
- [3] 中华人民共和国环境保护部. 中华人民共和国国家环境保护标准. HJ 503-2009 水质挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法[S]. 2009: 2-10.
- [4] 武汉大学. 分析化学[M]. 第 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2000: 243, 58-61.
- [5] 华彤文, 陈景祖, 等. 普通化学原理[M]. 第 3 版. 北京: 北京大学出版社, 2005: 173-175.