

## 酚的离子交换-浮选分离和测定

王志铿 刘昕昕

(武汉大学化学系)

### 摘 要

本文提出的用离子交换-浮选分离测定酚是一种简单的方法,并在环境废水分析中取得了满意的结果。

酚是人体和其它生物的有害物质,国家规定,它的废水排放标准为0.5ppm,因此,它是环境分析科学中重要的研究内容之一。本文的目的是研究一种简便的分离测定酚的方法。

目前测定酚的方法主要有分光光度法<sup>[1]</sup>、气相色谱法和电化学分析法<sup>[2]</sup>等。例行的分光光度法是经蒸馏分离、萃取光度测定的方法,它较麻烦复杂。我们采用快速阳离子交换分离代替蒸馏分离、用浮选分离技术代替萃取操作<sup>[4]</sup>的4-氨基安替比林光度法,方法简便,灵敏度高,效果良好,可作为环境污水和含酚废水处理测定酚的方法。

### 实 验 部 分

#### 试剂和仪器

苯酚标液: 1.00mg/mL, 10.0μg/mL。

酚经蒸馏提纯后,用溴酸钾法标定。4-氨基

安替比林: 2%。铁氰化钾: 8%。

氨缓冲液: pH = 9.5。NaOH液: 1 M。

NaCl液: 3 M。表面活性剂浮选剂:

0.01—0.05% CTMAB, CPB, SDS,

SDBS, OP, 吐温等。干扰离子溶液:

1.0mg/mL 有 $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,

$\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ 和 $\text{Cl}^-$ 等阴

离子。强酸性阳离子交换树脂: 120—150

目,处理成氢型,柱大小为 $0.7 \times 4.0\text{cm}$ 。

无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (A.R)。721型分光光度计;

浮选装置如图1所示。

#### 实验方法

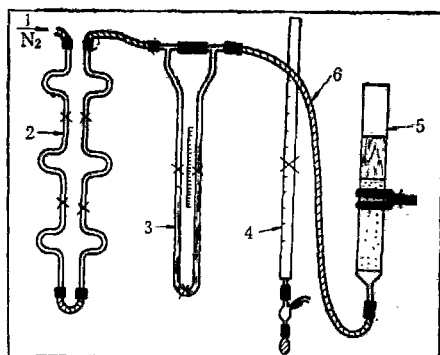


图 1 浮选分离装置

1-N<sub>2</sub>气入口 2-毛细管通道 3-压力柱;

4-皂膜流量计(用50ml 滴定管改装制得)

5-浮选管(3.5×45cm) 6-医用胶管

Fig. 1 Installation of flotating separator

取废水200mL, 调pH 3—4, 以每分钟5—10mL 的流速, 通过氢型强酸性阳离子交换柱。这时, 金属阳离子全部被交换于树脂上, 酚则流过柱而被收集。然后, 以10—20mL水洗涤交换柱。

将收集的含酚稀废液(约200mL), 顺序加入 pH 缓冲液、显色剂、铁氰化钾氧化剂、NaCl、表面活性剂和正戊醇后, 转移至浮选管中。调节适当的  $N_2$  气流速, 使酚显色化合物进入正戊醇有机相中。

约经15min浮选后, 用带针筒的移液管吸正戊醇有机相于干燥的50mL烧杯中, 加入约2g 无水  $Na_2SO_4$  吸去有机相中的水份, 以相应条件的参比溶液在 480nm 波长下测量吸光度。

## 结 果 和 讨 论

1. 测量波长的选择 众所周知, 酚与4-氨基安替比林显色酸度以 pH = 9.5 左右为宜, 因此, 本文应用此酸度介质, 测量浮选含酚20 $\mu$ g的有机相吸光度随波长变化如图2所示。

由图表明, 在  $\lambda = 480\text{nm}$  下, 测定含酚产物浮选后的吸光度是适宜的。

2. 有机溶剂的选择 因为浮选分离时, 希望待测物漂浮于浮选管的上部, 因此用于测定酚的常用溶剂  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  是不宜使用的。用烷烃、醇类、醚、酯、苯类等溶剂试验表明, 醇类作为浮选有机相比较好, 其中正戊醇、正己醇最佳。本实验选用正戊醇作为浮选剂。

3. 表面活性剂的影响 比较了不同表面活性剂对20 $\mu$ g酚浮选的影响, 结果见表1。表值结果表明, 阳离子表面活性剂对酚的浮选转入有机相中有促进作用, 可能是酚显色化合物显示负电性基团的缘故。而中性和阴离子表面活性剂则对酚的浮选没有什么帮助。本文选用的是CTMAB。

4. NaCl盐类的影响 实验发现, 加入惰性电解质有利于酚的浮选分离。图3得出了NaCl的加入对酚测定的影响。

图3结果表明, NaCl 盐类存在有利于酚的浮选。从表面活性剂的影响可以看出, 此浮选体系类似于离子缔合物萃取分离体系, NaCl 盐类则类似于盐析剂, 盐析剂的存在对离子缔合物萃取体系是有利的。由图3曲线表明, 加入 3 M NaCl 大于1.0mL时, 已

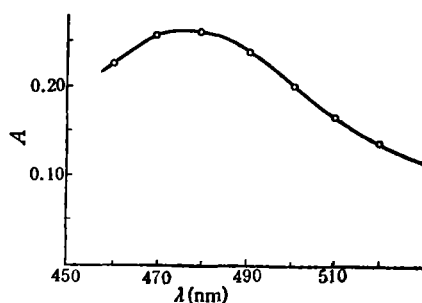


图 2 测定波长的选择

Fig. 2 Selection of determining wavelength

表 1 表面活性剂对酚浮选的影响

Table 1 Effect of surfactants on flotation

| 表面活性剂种类  |       | 吸光度   |
|----------|-------|-------|
| 未加入表面活性剂 |       | 0.102 |
| 阳离子表面活性剂 | CTMAB | 0.272 |
|          | CPB   | 0.270 |
| 阴离子表面活性剂 | SDS   | 0.095 |
|          | SDBS  | 0.103 |
| 中性表面活性剂  | OP    | 0.101 |
|          | 吐温    | 0.098 |

表 2 共存离子对酚 ( $20\mu\text{g}$ ) 浮选的影响Table 2 Effect of coexisting ions on flotation for phenol ( $20\mu\text{g}$ )

| 离子                  | 加入量, (mg) | 浮选后测得吸光度 |
|---------------------|-----------|----------|
| $\text{Fe}^{3+}$    | 1.0       | 0.302    |
| $\text{Al}^{3+}$    | 1.0       | 0.333    |
| $\text{Mn}^{2+}$    | 1.0       | 0.310    |
| $\text{Ca}^{2+}$    | 2.0       | 0.253    |
| $\text{Mg}^{2+}$    | 2.0       | 0.249    |
| $\text{Pb}^{2+}$    | 1.0       | 0.221    |
| $\text{Zn}^{2+}$    | 1.0       | 0.201    |
| $\text{Cu}^{2+}$    | 1.0       | 0.194    |
| $\text{Ba}^{2+}$    | 2.0       | 0.250    |
| $\text{Cl}^-$       | 2.0       | 0.278    |
| $\text{SO}_4^{2-}$  | 2.0       | 0.272    |
| $\text{NO}_3^-$     | 2.0       | 0.274    |
| $\text{PO}_4^{3-}$  | 2.0       | 0.272    |
| $\text{SiO}_3^{2-}$ | 2.0       | 0.273    |
| 无共存离子               |           | 0.275    |
| 加入全部阳离子、经离子交换后试液    |           | 0.272    |

基本足够。本实验在60ml浮选体积时, 加入1.5ml NaCl是有利的。

5. 工作曲线 在含酚0—60 $\mu\text{g}$ 溶液中, 顺次分别加入缓冲液、显色剂、氧化剂、NaCl、表面活性剂和正戊醇后, 进行浮选。测量有机相中吸光度, 可得到图4良好的工作曲线。显色液可稳定6h以上。

6. 共存离子的影响与消除 将共存离子分别加入于含20 $\mu\text{g}$ 苯酚试液中, 按实验方法进行浮选后, 测量有机相中吸光度结果表明,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ 大于1.0mg时将使酚测定结果偏大。而  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  则使结果偏低。阴离子一般无影响。由于许多阳离子对酚浮选测定有干扰, 采用了EDTA,  $\text{NH}_4\text{F}$ , 抗坏血酸等化学掩蔽效应的方法, 但效果不好。为此, 我们研究了小柱子快速阳离子交换分离, 除去全部阳离子 (除 $\text{Na}^+$ 外) 的预处理方法。方法是: 将含酚和 $\text{Fe}^{3+}$ 等阳离子试液200ml, 调pH 3—4, 然后流过 $0.7 \times 4.0\text{cm}$ 的小型阳离子交换柱, 约需20—30min, 最后用10—20mL蒸馏水洗涤柱子。将200多毫升试液按实验方法, 加入缓冲液等试剂, 进行浮选分离和测定。

将经离子交换后的200多毫升试液蒸发浓缩至约5ml后, 进行发射光谱测定, 结果表明, 全部阳离子 (除 $\text{Na}^+$ 外) 都是微量水平, 说明经阳离子交换预处理是满意的。见表2最后一栏结果。

7. 有机相中混杂水份的消除 酚的氧化显色化合物经浮选进入正戊醇有机相中

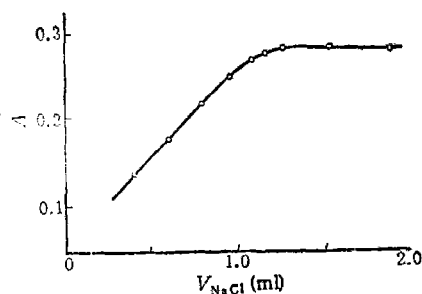


图 3 NaCl对酚浮选分离的影响

Fig. 3 Effect of NaCl on flotating separation for phenol

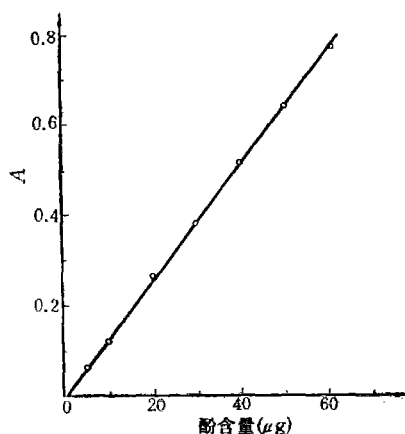


图 4 酚浮选的工作曲线

Fig. 4 Standard curve for flotation of phenol

后, 总有水份混杂分散于其中, 致使有机相成混浊, 使吸光度偏高。若采用放置方法, 则需 30min 以上有机相才能清亮; 若采用离心, 则手续麻烦; 若采用过滤, 会损失有机相。采用加入无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的吸水办法, 效果很好, 且速度快。10mL 正戊醇有机相中, 加无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  2g, 摇动, 水份即可除去, 有机相呈清亮溶液。

此外, 本实验中还进行了显色剂用量、氧化剂用量的影响试验。结果表明, 加入大于 1.0mL、2% 显色剂是足够的; 氧化剂浓度为 8% 时, 加入 0.5mL 以上也已足量。

## 试 验 分 析

用前面所研究的离子交换和浮选分离测定酚的方法, 测定了自来水、东湖水和我校煤气厂出水口的处理污水中的酚含量, 还做了加入回收比较。同时用本法测定结果和常规蒸馏- $\text{CHCl}_3$  萃取法<sup>[1]</sup>作了对照。比较表 3 结果表明, 本法效果良好, 可用于一般工业污水中酚含量的测定。

表 3 试样分析结果  
Table 3 Results of sample analysis

| 试 样                            | 方 法                       | 吸光度   | 酚含量(ppm) |
|--------------------------------|---------------------------|-------|----------|
| 200ml 蒸馏水中含 10 $\mu\text{g}$ 酚 | 经常规蒸馏- $\text{CHCl}_3$ 萃取 | 0.134 | 0.05     |
|                                | 离子交换-浮选分离                 | 0.130 | 0.05     |
| 200ml 自来水                      | 经常规蒸馏- $\text{CHCl}_3$ 萃取 | 0.052 | 0.02     |
|                                | 离子交换-浮选分离                 | 0.045 | 0.02     |
| 200ml 自来水 + 10 $\mu\text{g}$ 酚 | 经常规蒸馏- $\text{CHCl}_3$ 萃取 | 0.175 | 0.07     |
|                                | 离子交换-浮选分离                 | 0.180 | 0.07     |
| 200ml 东湖水                      | 经常规蒸馏- $\text{CHCl}_3$ 萃取 | 0.120 | 0.05     |
|                                | 离子交换-浮选分离                 | 0.125 | 0.05     |
| 200ml 武大煤气厂废水                  | 经常规蒸馏- $\text{CHCl}_3$ 萃取 | 0.45  | 0.2      |
|                                | 离子交换-浮选分离                 | 0.44  | 0.2      |

## 参 考 文 献

- [1] 中国医学科学院卫生所编, 1975. 水质分析法
- [2] 陈耀祖等编, 1987. 近代有机定量分析, 第 2 卷, 第 2 册
- [3] 何明威等, 1986. 分析化学, 14 (5), 357,
- [4] Sebba F, 1959. *Nature*, 184: 1062.
- [5] Karger B L et al., 1967. *Seperation science*, 2, 401.
- [6] Grieves R B et al, 1974. *Anal. Chim. Acta*, 73: 293.
- [7] 王志铿等, 1988. 痕量分析, (3): 36

1988年12月12日收到。

## A STUDY ON SEPARATION AND DETERMINATION OF ION EXCHANGE-FLOTATION FOR PHENOL

*Wang Zhikeng*      *Liu Xinxin*

(Chemical Department, Wuhan University)

### ABSTRACT

A simple method for determination of phenol was studied. It includes ion exchange and flotation gather. Satisfactory results has been obtained in environmental wastewater samples using this method.