

# 流动注射法测定水和废水中挥发酚

郑兴宝

(沈阳市环境监测中心站, 辽宁 沈阳 110016)

**摘要:** 采用流动注射法在线测定水和废水中挥发酚, 优化了仪器测试条件, 试验了铁氰化钾缓冲液的稳定性。该方法在  $0 \mu\text{g/L} \sim 200 \mu\text{g/L}$  线性关系良好, 检出限为  $0.7 \mu\text{g/L}$ , 精密度和准确度均能满足要求, 而且分析速度快, 试剂消耗量少, 适用于大批量饮用水、地表水、生活和工业排放废水中挥发酚的测定。

**关键词:** 流动注射法; 挥发酚; 水; 废水

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2006)04-0023-02

水中挥发酚的测定有分光光度法和气相色谱法<sup>[1]</sup>, 国标通常采用 4-氨基安替比林光度法<sup>[2]</sup>, 分析周期长, 难以满足大批量水样的测定。近年来流动注射技术在环境监测领域得到了广泛的应用<sup>[3-5]</sup>。今采用流动注射法在线测定, 分析速度快, 试剂消耗量少, 灵敏度、准确度和精密度均能满足要求, 适用于大批量饮用水、地表水、生活和工业排放废水中挥发酚的测定。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

QC 8000 型流动注射分析仪, Lachar 公司, 配自动进样器、稀释器、进样泵。

**无酚二次水:** Bamstead 超纯水器制备, 电阻率  $5.5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ , 总有机碳低于  $3 \mu\text{g/L}$ ;  $1 \text{ mol/L NaOH}$  储备液: 将  $20.0 \text{ g NaOH (GR)}$  用无酚二次水溶解, 定容于  $500 \text{ mL}$  容量瓶中, 密封保存, 每月配制; **蒸馏试剂:** 在  $500 \text{ mL}$  容量瓶中加入  $400 \text{ mL}$  无酚二次水, 再加入  $50 \text{ mL}$  磷酸 (GR), 冷却后用无酚二次水定容并混匀, 于玻璃容器中保存, 每天制备; **4-氨基安替比林显色剂:** 称取  $0.32 \text{ g}$  4-氨基安替比林 (AR) 溶于  $500 \text{ mL}$  无酚二次水中, 置于玻璃容器中, 临用现配; **铁氰化钾缓冲液 (pH = 10.3):** 称取  $2.0 \text{ g}$  铁氰化钾 (GR)、 $3.1 \text{ g}$  硼酸 (GR)、 $3.75 \text{ g KCl (GR)}$  于  $800 \text{ mL}$  无酚二次水中, 再加入  $47 \text{ mL}$   $1 \text{ mol/L NaOH}$  溶液, 稀释至  $1000 \text{ mL}$ , 搅拌均匀, 冰箱内保存, 可使用一周。

### 1.2 样品采集

用玻璃容器采集样品, 采样后尽快分析, 否则应立即加磷酸酸化至  $\text{pH} = 4.0$  并加入适量硫酸

铜, 抑制微生物的生物氧化作用,  $2 \text{ }^\circ\text{C} \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$  暗处保存,  $24 \text{ h}$  内完成分析。

### 1.3 仪器测试条件

泵速  $35 \text{ 转 / min}$ , 分析周期  $325 \text{ s}$ , 注入到峰的起始时间  $14 \text{ s}$ , 进样针清洗最小时间  $69 \text{ s}$ , 进样针在样品内停留时间  $180 \text{ s}$ , 第一个样品到阀时间  $290 \text{ s}$ , 装载周期  $180 \text{ s}$ , 注入周期  $140 \text{ s}$ , 挥发酚分析流程见图 1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器测试条件选择

由于测定挥发酚存在在线蒸馏过程, 因而无法用染料测定第一个样品到达阀的时间。分别测定到阀时间为  $150 \text{ s}$ ,  $205 \text{ s}$ ,  $230 \text{ s}$ ,  $240 \text{ s}$ ,  $250 \text{ s}$ ,  $290 \text{ s}$  时,  $5.0 \mu\text{g/L}$ ,  $10.0 \mu\text{g/L}$ ,  $50.0 \mu\text{g/L}$ ,  $100 \mu\text{g/L}$ ,  $200 \mu\text{g/L}$  标准系列的响应值, 结果表明, 到阀时间为  $290 \text{ s}$  时响应值最大, 灵敏度最高, 相关性最好。

### 2.2 铁氰化钾缓冲液的稳定性

分别用当天配置与在  $0 \text{ }^\circ\text{C} \sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$  冷藏  $12 \text{ d}$  和  $30 \text{ d}$  的铁氰化钾缓冲液对同一低浓度样品重复测定 10 次, 结果表明, 铁氰化钾缓冲液放置  $12 \text{ d}$  内稳定性较好, 相对误差小于  $8\%$ ; 放置  $30 \text{ d}$  后稳定性变差, 相对误差达  $13.5\%$ 。

### 2.3 检出限

测定  $2.0 \mu\text{g/L}$  挥发酚标准溶液, 按  $\text{MDL} = 3.1438$  计算检出限为  $0.7 \mu\text{g/L}$ 。

收稿日期: 2005-11-07 修订日期: 2006-04-26

作者简介: 郑兴宝 (1981-), 男, 吉林柳河人, 助理工程师, 大学, 从事环境监测工作。

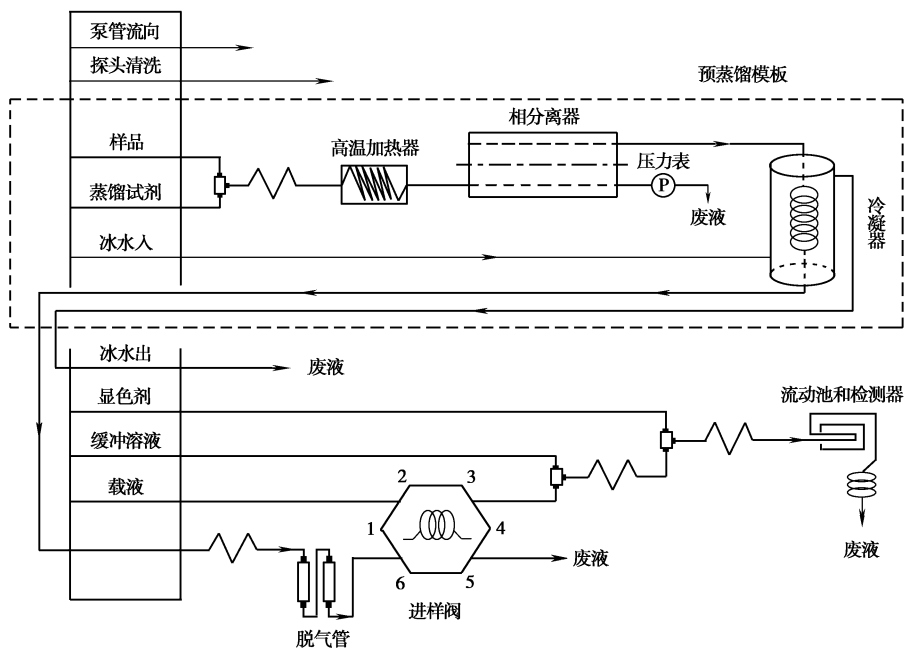


图 1 挥发酚分析流程

2.4 线性范围

测定  $0 \mu\text{g/L} \sim 200 \mu\text{g/L}$  标准系列, 校准曲线回归方程为:  $Y = -2.34 \times 10^{-6} X^2 + 0.0113X + 0.0280$ ,  $r = 0.99998$

2.5 准确度和精密度

2.5.1 标准样品测定

对国家环保总局标准样品研究所挥发酚标准样品 3110124 和 00325 分别测定 6 次, 保证值分别为  $(45 \pm 3) \mu\text{g/L}$  和  $(80 \pm 5) \mu\text{g/L}$ , 测定均值分别为  $43.0 \mu\text{g/L}$  和  $79.4 \mu\text{g/L}$ , 相对标准偏差分别为 1.1% 和 0.4%。

2.5.2 实际样品加标回收试验

对工业废水样进行加标回收试验, 结果见表 1。

表 1 加标回收试验结果

样品值	加标量	加标后测定均值	回收率范围
$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	%
8.98	5.00	14.1	90.4~110
32.0	40.0	72.2	90.0~109
94.0	100	183	85.0~93.0

2.5.3 与国标法对比

分别用流动注射法和国标法测定标准样品 3110124 和 6 个实际水样, 结果见表 2。

流动注射法在线测定挥发酚是一个全封闭过

表 2 两种方法测定结果对比

样品	流动注射法测定值			国标法测定值
	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$			$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
3110124	44.1	44.2	44.3	44
水样 1	44.4	44.5	44.6	38
水样 2	43.2	43.2	43.3	36
水样 3	31.1	31.2	31.2	30
水样 4	49.7	49.5	49.4	45
水样 5	47.8	47.6	47.4	45
水样 6	28.2	28.2	28.3	27

程, 不存在目标物质损失, 而采用国标法测定时, 在预蒸馏过程可能有目标物质损失。因此, 流动注射法的测定结果略高于国标法。

[参考文献]

[1] 美国公共卫生协会. 水和废水标准检验法 [M]. 宗仁元, 译. 15 版. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985: 472-479

[2] 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]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 460-462

[3] 李春颖. 流动注射法测定水中总氰化物 [J]. 环境科学与管理, 2005, 30(6): 101-102

[4] 苏苓, 沈士德, 张海涛. 流动注射分光光度法测定天然水中亚硝酸根 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(1): 33-34

[5] 李俊, 刘芳, 华桂珍. 流动注射光度法测定水中磷 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(5): 27-28

本栏目责任编辑 姚朝英