

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^[1], 国标通常采用 4-氨基安替比林光度法^[2], 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^[3-5]。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 mol/L NaOH 储备液:** 将 20.0 g NaOH (GR) 用无酚二次水溶解, 定容于 500 mL 容量瓶中, 密封保存, 每月配制; **蒸馏试剂:** 在 500 mL 容量瓶中加入 400 mL 无酚二次水, 再加入 50 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 g 4-氨基安替比林 (AR) 溶于 500 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 g 铁氰化钾 (GR)、 3.1 g 硼酸 (GR)、 3.75 g KCl (GR) 于 800 mL 无酚二次水中, 再加入 47 mL 1 mol/L NaOH 溶液, 稀释至 1000 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 h 内完成分析。

1.3 仪器测试条件

泵速 35 转 / min , 分析周期 325 s , 注入到峰的起始时间 14 s , 进样针清洗最小时间 69 s , 进样针在样品内停留时间 180 s , 第一个样品到阀时间 290 s , 装载周期 180 s , 注入周期 140 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 s , 205 s , 230 s , 240 s , 250 s , 290 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 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 d 和 30 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 d 内稳定性较好, 相对误差小于 8% ; 放置 30 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。

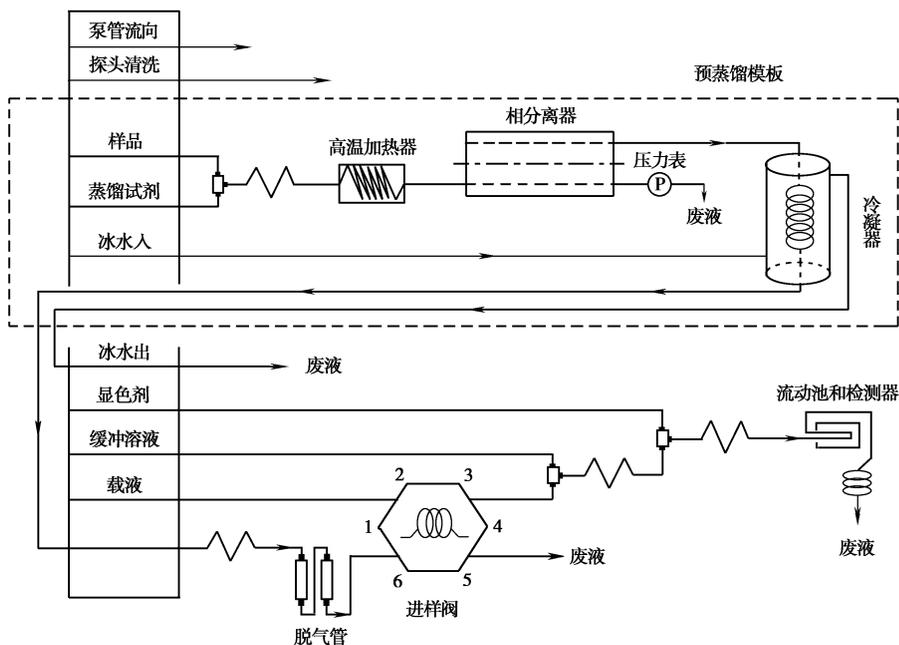


图 1 挥发酚分析流程

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