

流动注射分析方法和分光光度法测定水中挥发酚的比较

周丹丹 谭海廷

潍坊市市政公用事业服务中心

[摘要]水中挥发性酚类一直作为检测饮用水及其水源水中的一项重要指标,其检测方法有很多,其中多以流动注射分析方法和4-氨基安替比林分光光度法为主,通过一系列的分析检测对比两种方法的优缺点。对两种检测方法的标准曲线线性、检出限、精密度、准确度及实测样品加标回收率等分析结果进行对比。发现两者线性和准确度并无太大差异,而流动注射分析方法在精密度、稳定性及批量分析方面有较大的优势,但实验前对仪器要求比较严格,准备工作较繁琐。

[关键词]水;挥发酚;流动注射分析方法;4-氨基安替比林分光光度法

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-6288.2021.11.1292

一、实验方法

(一) 流动注射分析方法

1. 仪器和试剂

仪器: 哈希QC8500-S2流动注射分析仪、自动进样器、蠕动泵、超声波仪。

试剂: 挥发酚标准溶液(计量院)、挥发酚质控样品(环保部)、铁氰化钾(sigma分析纯)、4-氨基安替比林(sigma分析纯)、磷酸(国药优级纯)、氢氧化钠(国药优级纯)。

2. 测定过程:

将全部泵管装在蠕动泵管卡上,压下管卡,开启蠕动泵。此时只泵送冰水,其它管路泵送空气。泵送冰水约40分钟后才能使冷凝器达到平衡。在加热及泵送冰水期间,准备试剂、标准溶液、样品等,并根据需要设定“运行工作表”。加热器温度达到150℃之后,将所有管路放入蒸馏水中开始泵送蒸馏水,检查每个管路是否流动平稳,各个接头处是否有漏液现象。同时可以打开preview功能,观察蒸馏水基线。泵送蒸馏水3-5分钟并且基线平稳之后,将各个管路放入各自试剂中开始泵送试剂。使用Preview功能观察试剂基线是否平稳。试剂基线的波动范围最好不高于0.0008V。

试剂基线平稳并且泵送冰水时间达到40分钟之后,关闭Preview功能,点击Start开始分析。分析过程中,可以随时对“运行工作表”中未完成部分进行增加、删除等操作。

标准曲线的绘制^[1]: 分别量取适量的苯酚标准使用液于一组容量瓶中,用水稀释至标线并混匀,制备8个浓度点的标准系列,挥发酚质量浓度(以苯酚计)分别为: 0.0 μg/L、2.0 μg/L、

5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100.0 μg/L、200.0 μg/L。量取适量标准系列溶液分别置于样品杯中,由进样器依次从低浓度到高浓度取样分析,得到不同浓度挥发酚的信号值(峰面积)。以信号值(峰面积)为纵坐标,对应的挥发酚质量浓度(以苯酚计, μg/L)为横坐标,绘制校准曲线。

结果计算: 由曲线方程得出的浓度ug/L,再换算成相应的mg/L。

(二) 4-氨基安替比林分光光度法

4-氨基安替比林分光光度法,有直接比色法和萃取分光光度法两种。此处作对比的是其中的萃取分光光度法。

1. 仪器和试剂

仪器: TU-1901紫外可见分光光度计,智能一体化蒸馏仪。

试剂: 挥发酚标准溶液(计量院)、挥发酚质控样品(环保部)、三氯甲烷、铁氰化钾、4-氨基安替比林、氨水-氯化铵缓冲溶液。

2. 测定过程^[2]:

吸取浓度为1ug/mL的酚标准使用液0.00ml, 0.25 ml, 0.50 ml, 1.00 ml, 3.00 ml, 5.00 ml, 7.00 ml及10.00mL,分别置于预先盛有100mL纯水的500mL分液漏斗内,然后加水至250mL。向各分液漏斗内加入2mL氨水-氯化铵缓冲溶液,摇匀,然后加1.5mL 4-氨基安替比林溶液,摇匀。再加1.5mL铁氰化钾溶液,充分混匀后,盖好塞子,静置10min。向各分液漏斗内加10.0mL三氯甲烷,盖好塞子,剧烈振摇2min,振摇过程需要放气,摇完后静置分层。然后将溶解挥发酚的三氯甲烷相放于3cm比色皿,并迅速于460nm波长下,以三氯甲烷为参比,测量吸光度^[2]。

校准曲线的绘制: 由校准系列测得的吸光度值(A)减去空白试样的吸光度值(A₀),以吸光度为纵坐标,对应的挥发酚含量(μg)为横坐标,绘制校准曲线。

结果计算^[2]: 曲线方程用的是挥发酚的质量ug,再通过以下计算得到质量浓度(ρ)。

试样中挥发酚的质量浓度(以苯酚计):

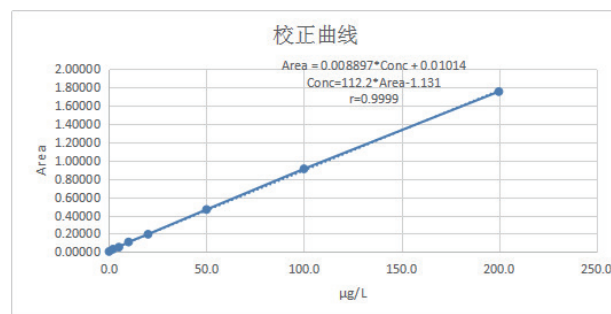
$$\rho = \frac{(A - A_0) - a}{bV}$$

(a为截距, b为斜率)

二、结果与讨论

(一) 方法线性比对

1. 取适量挥发酚标准溶液配制浓度为0.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100.0 μg/L、200.0 μg/L的挥发酚溶液,通过QC8500-S2流动注射分析仪进行测定,曲线方程: Conc = 112.2 * Area - 1.131, r为0.9999,如图二。



图二

2. 用 4-氨基安替比林分光光度法配制校准曲线,挥发酚

表1 两种方法检出限DL测定结果 (mg/L)

测定方法	检测结果 (n=7)		(单位mg/L) S DL						
流动注射法	0.0089	0.0089	0.0088	0.0089	0.0089	0.0088	0.0088	0.000054	0.00017
分光法	0.0092	0.0090	0.0092	0.0091	0.0091	0.0090	0.0092	0.000090	0.00028

表2 流动注射分析方法7次测定结果

样品名称	检测结果 (n=7) (单位mg/L)							
0.0100mg/L样品	0.0102	0.0105	0.0104	0.0101	0.0101	0.0105	0.0104	0.0104
0.0200mg/L样品	0.0198	0.0195	0.0204	0.0201	0.0202	0.0194	0.0201	0.0201

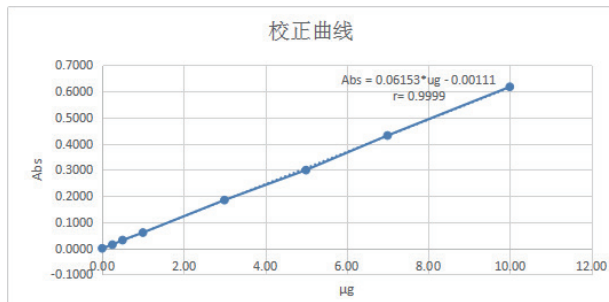
表3 4-氨基安替比林分光光度法7次测定结果

样品名称	检测结果 (n=7) (单位mg/L)							
0.0100mg/L样品	0.0096	0.0100	0.0098	0.0099	0.0102	0.0098	0.0104	0.0104
0.0200mg/L样品	0.0195	0.0204	0.0192	0.0196	0.0197	0.0201	0.0195	0.0195

表4 两种方法准确度测定结果 (同一质控样品测定)

方法/序号	1	2	均值 (mg/L)	真值 (mg/L)	相对误差 (mg/L)
流动注射分析方法	0.0639	0.0631	0.0635	0.0632	0.0003
4-氨基安替比林分光光度法	0.0623	0.0636	0.0629		-0.0003

含量分别为0.00ug, 0.25 ug, 0.50 ug, 1.00ug, 3.00ug, 5.00 ug, 7.00ug, 10.00ug测定结果回归后, 曲线方程为 $Abs = 0.06153 * (ug) - 0.00111$, r为0.9999, 如图三。



图三

综上, 两种方法线性关系均良好。

(二) 方法检出限DL比对

根据HJ168-2010检出限的估算, 以空白测定次数n≥7次时检出限MDL计算公式: $MDL = 3.143 (n-1, 0.99) \times S$ (其中S为n次平行测定的标准偏差) 检出限见(表1)。

两种方法均小于各自的方法检出限, 流动注射分析方法检出限比4-氨基安替比林分光光度法低, 灵敏度更好。

(三) 精密度比对

取挥发酚标准溶液配制浓度为0.0100mg/L、0.0200mg/L的人工标准样品, 两种方法各连续平行测定7次, 结果如表2、表3:

通过表2、表3发现流动注射分析方法测定0.0100mg/L的标准样品, 相对偏差1.72%, 0.0200mg/L的标准样品, 相对偏差1.87%; 4-氨基安替比林分光光度法测定0.0100mg/L的标准样品, 相对偏差2.71%, 0.0200mg/L的标准样品, 相对偏差2.71%。流动注射分析方法的精密度相对较好。

(四) 准确度比对

对质控样品 GSB07-3180-2014(200359) (浓度范围 $63.2 \pm 4.4 \mu g/L$) 进行检测, 结果如(表4):

两种方法的准确度均良好。

三、结论

通过流动注射分析方法和4-氨基安替比林分光光度法两种

方法的一系列比较, 得出以下结论:

1. 流动注射分析方法和4-氨基安替比林分光光度法测定水中挥发酚其线性和准确度并无太大差异, 而流动注射分析方法是以自动进样的方式在封闭的管路中对样品进行检测, 有良好的精密性, 稳定性较手动理化法要好, 加标回收率相对较理想。

2. 流动注射法简化了水样处理过程, 使用自动进样器并且封闭, 避免了蒸馏过程的损失以及手工萃取用力不均所带入的误差, 其实验过程相对简便, 批量分析速度快, 提高了工作效率。但是在前期准备方面会比较繁杂, 需要进行超声除泡, 将试剂里面的气泡排出, 否则会出现较大的气泡峰影响数据的准确性。再就是我们所用的是哈希公司生产的QC8500流动注射分析仪, 价格比紫外分光光度计要昂贵, 所需试剂要求较高, 同时其附属配件也只能购买专用的, 价格比较贵, 后期维护保养比较麻烦, 需要更换较多的进样管路以及分离膜、脱泡膜。机器出现故障维修需要专业人员服务, 费时费力。而4-氨基安替比林三氯甲烷萃取分光光度法所用的紫外分光光度计, 仪器购买方便, 同时试剂要求相对比较简便易购买, 其附属配件购买方便, 后期维护保养简便, 更换相应配件过程简单, 机器出现故障的概率低。

3. 4-氨基安替比林分光光度法方法成熟, 操作相对简单, 样品量小的情况下可以快捷方便地进行实验。但是, 由于实验中要使用有机溶剂三氯甲烷, 在夏季, 三聚甲烷极易挥发, 在萃取结束静置分层后, 放入比色皿时要迅速, 并快速比色, 防止挥发导致结果不准。手动萃取过程也需要萃取力度和频率一致, 否则会因萃取不完全或者萃取不均而导致结果不准。而流动注射分析方法过程中无需有机溶剂三氯甲烷, 避免了三氯甲烷的挥发以及扩散对实验员以及环境造成的危害。

参考文献:

[1] HJ 825-2017 水质 挥发酚的测定 流动注射-4-氨基安替比林分光光度法
 [2] HJ 503-2009 水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法