

间隔流动分析法同时检测生活饮用水中的挥发酚类和氰化物

陈慧玲*, 毛丽莎, 许欣欣, 吕昭颖, 刘红河

(深圳市疾病预防控制中心, 深圳 518000)

摘要: **目的** 使用间隔流动分析建立同时检测生活饮用水中挥发酚类与氰化物含量的方法。**方法** 选用自动进样器和在线蒸馏系统, 对标准样品和实际样品进行在线蒸馏分析, 数据处理软件直接给出样品溶液中挥发酚及氰化物的质量浓度。**结果** 挥发酚类与氰化物的校准曲线相关系数分别为 0.9993 和 0.9998, 挥发酚和氰化物的 3 水平加标回收率分别为 86.3%~101% 和 89.0%~99.2%, 相对标准偏差分别为 2.9%~7.9% 和 1.6%~6.8%。与国标方法相比, 结果基本一致。**结论** 该方法操作简便快捷, 具有高灵敏度和低检出限, 减少手工操作带来的误差, 适用于大批量生活饮用水样品中挥发酚类和氰化物的测定。

关键词: 间隔流动分析法; 挥发酚类; 氰化物; 生活饮用水

Simultaneous determination of volatile phenols and cyanide in drinking water by interval flow analysis

CHEN Hui-Ling*, MAO Li-Sha, XU Xin-Xin, LV Zhao-Ying, LIU Hong-He

(Shenzhen Center for Disease Control and Prevention, Shenzhen 518000, China)

ABSTRACT: Objective To establish interval flow analysis method for simultaneous determination of volatile phenols and cyanide in drinking water. **Methods** The standard sample and actual sample were analyzed by using automatic sampler and on-line distillation system. The mass concentration of volatile phenol and cyanide in the sample solution was directly gave by the data processing software. **Results** The correlation coefficients of the calibration curves of volatile phenols and cyanide were 0.9993 and 0.9998, respectively. The recoveries of volatile phenols and cyanide of 3 different spiked levels were 86.3%–101%, 89.0%–99.2%, the relative standard deviations were 2.9%–7.9% and 1.6%–6.8%, respectively. **Conclusion** The method is simple and quick to operate, has high sensitivity and low detection limit, reduces the error caused by manual operation, and is suitable for the determination of volatile phenols and cyanide in large quantities of drinking water samples.

KEY WORDS: interval flow analysis; volatile phenols; cyanide; drinking water

1 引言

挥发酚和氰化物是当前水环境的主要污染物质, 也是我国水质行业常规监测指标, 这 2 种物质在天然水体中

含量极少, 主要来自煤气制造、电镀、焦化、冶金、石油精炼等工厂排放的废水^[1,2]中。挥发酚类可以表征水中有机物的污染程度, 是水质评价的一个重要指标, 人体摄入过量时, 可引起出疹、头晕及各种神经系统症状^[3-5]。氰化物

*通讯作者: 陈慧玲, 副主任技师, 主要研究方向为食品理化检测。E-mail: 734451073@qq.com

*Corresponding author: CHEN Hui-Ling, Associate Chief Technician, Shenzhen Center for Disease Control and Prevention, No.8, Lonyuan Road, Longzhu Street, Nanshan District, Shenzhen 518055, China. E-mail: 734451073@qq.com

是一种剧毒物质,人体通过吸入、口服或皮肤接触一定剂量的氰化物即可引发中毒症状,口服氰化钠的半数致死量(LD₅₀)约为 1~2 mg/kg^[6]。因此,水中挥发酚类化合物、氰化物的含量一直是水质的重要评价指标。目前,国内外检测挥发酚、氰化物的方法主要有容量法和分光光度法^[7]、流动注射-分光光度法^[8]和连续流动分析法^[9-11]。GB/T 5750-2006《生活饮用水标准检验方法》^[12]中,挥发酚类和氰化物的检测方法都是分光光度法,该方法虽然满足检测工作要求,但需经过长时间的水样蒸馏,操作复杂,特别是在进行大批量水样测定时,费时费力,又易受人为操作等因素影响,导致实验误差大^[13]。

本研究采用双项检测间隔流动分析法,检测流程采用双通道模式,在线同时测定挥发酚和氰化物的含量。该方法自动化程度高,操作简便,灵敏度高,检测效率高,相对于传统方法,双项间隔流动分析法更能满足低浓度样品的分析,适用于大批量样品的检测,为相关检验机构的日常检验工作提供参考。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Aliance Futura 水质间隔流动注射仪(法国 AMS Allinace 公司)。

挥发酚标准溶液(1000 mg/L)、氰化物标准溶液(50 mg/L)(国家标准物质中心); 4-氨基安替比林(优级纯,德国 CNW 公司); 异烟酸(优级纯,德国默克公司); 巴比妥酸(优级纯,东京化成工业株式会社); 氯化钾、硼酸、铁氰化钾(分析纯,广州化学试剂厂); 实验用水为超纯水。

2.2 实验方法

2.2.1 方法原理

挥发酚类:在酸性和 155 °C 条件下蒸馏锌样品。在碱性条件下,与铁氰化钾和 4-氨基安替比林反应,生成粉红色络合物,在 500 nm 或 510 nm 波长测定。

氰化物:水样在酸性条件下,当加入一定量乙酸蒸馏时,游离氰和部分络合氰化物以氰化氢形式被蒸出,并用氢氧化钠吸收。在 pH 7.0 的溶液中,用氯胺 T 将氰化物转化变氯化氰,再与异烟酸-吡啶啉酮作用,生成蓝色染料在 640 nm 测定。

2.2.2 仪器参数

根据实验条件及仪器状态,选取的实验参数,如表 1 所示。

2.2.3 操作步骤

挥发酚类及氰化物具有相似的检测步骤,这为双项检测间隔流动分析法提供了前提条件,三通阀自动分流的进样系统和完全独立的双通道分析模块保证了双项检测间隔流动分析法的测定过程和后期数据处理完全独立,互不干扰。与单项的间隔流动分析法相比,只需在进样系统中

添加一个三通阀,及样品设置表格中增多一项检测项目。

表 1 仪器工作参数
Table 1 Instrument operating parameters

工作参数	氰化物	挥发酚
洗脱时间/s	84	84
进样时间/s	60	60
起始吸光度/A	0.01	0.003
最大吸光度/A	0.2	0.03

澄清透明且色度较低的水样直接进样测定,浑浊水样经 0.45 μm 滤膜过滤后测定。将盛有水样的样品管置于自动取样器的架子中,接通各个流路,启动仪器,待纯水基线稳定后,将各试剂管依次放入预先配制好的试剂中,设定好挥发酚类及氰化物的测定参数,进入分析。根据样品及标准系列的吸光度值,由数据处理软件直接给出样品溶液中挥发酚及氰化物的质量浓度。

3 结果与分析

3.1 方法的优化

实验过程中,尝试缩短或延长仪器的冲洗时间和进样时间,时间过长,降低了实验的工作效率,时间过短,单个样品之间分离效果不佳,会造成结果测定不准确。样品在没有进行完全冲洗的情况下,峰与峰之间会相互叠加,造成结果误差大。最终调整了冲洗时间为 84 s,进样时间为 60 s。在此条件下,既不降低工作效率,样品也能完美的分离,得到较理想的 OD 值。用 0.020 mg/L 的样品进行 6 次平行实验,分离效果见图 1 和图 2。6 个浓度为 0.02 mg/L 的平行样品在此参数条件下,挥发酚类及氰化物的 OD 值峰型理想,分离效果良好。

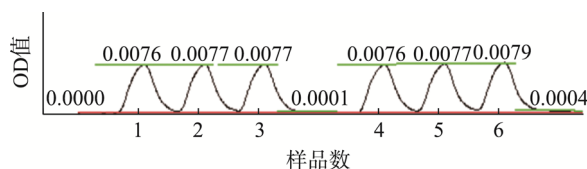


图 1 挥发酚类分离效果谱图

Fig.1 Spectrogram of separation effect of volatile phenols

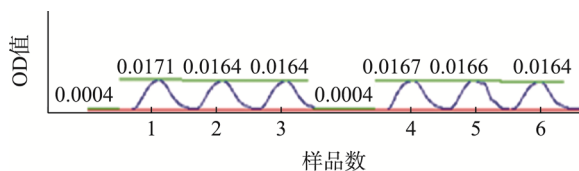


图 2 氰化物分离效果谱图

Fig.2 Spectrogram of cyanide separation effect

3.2 校准曲线及检出限

根据《生活饮用水卫生标准》中挥发酚类和氰化物的标准限值^[14], 实验选取的工作曲线范围为 0~0.025 mg/L。结果见图 3、图 4。在 0~0.025 mg/L 浓度范围内, 挥发酚回归方程为: $Y=0.0004X-2\times 10^{-5}$, $r=0.9993$ 。氰化物回归方程为: $Y=0.0029X+1\times 10^{-4}$, $r=0.9998$ 。体系吸光度值与浓度呈良好的线性关系。同时, 对空白溶液进行 10 次连续进样, 按照 3S/N 定义, 计算挥发酚和氰化物的检出限都为 1.0 μg/L。

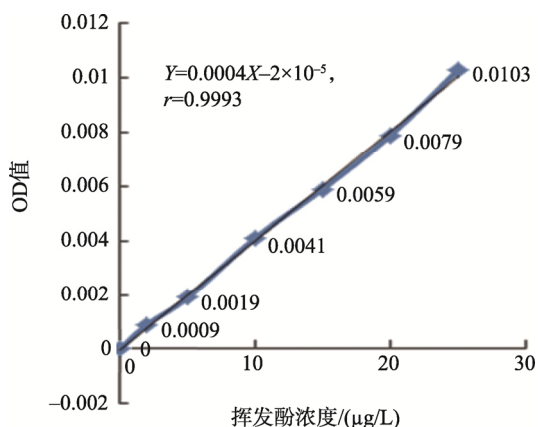


图 3 挥发酚类间隔流动分析法的工作曲线
Fig.3 Working curve of volatile phenols by interval flow analysis

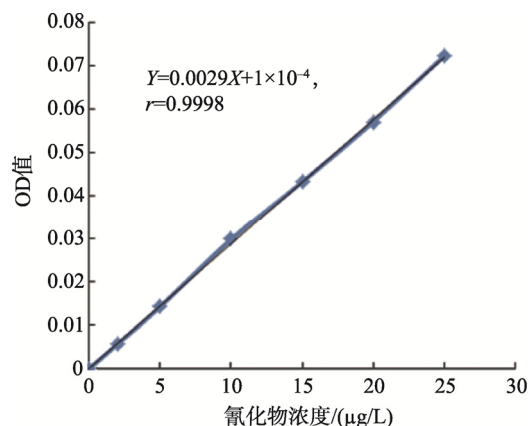


图 4 氰化物标准图谱
Fig.4 Cyanide standard map

3.3 回收率、精密度实验

在 0~0.025 mg/L 测量范围内, 分别选取 0.020、0.010、0.005 mg/L 3 个浓度进行回收率和精密度实验, 分别进行 6 次测定, 计算结果的平均值, 实验结果见表 2。从实验结果可得, 间隔流动分析法测定水中挥发酚类及氰化物, 对于 0.010、0.020 mg/L 均具有良好的回收率和精密度。而在低浓度 0.005 mg/L 中, 挥发酚的回收率为 86%, 氰化物为 89%, 可能是低浓度的挥发酚类和氰化物受目标物质衰减较快有关。

表 2 回收率与相对标准偏差
Table 2 Recoveries and relative standard deviations

项目	挥发酚			氰化物		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
目标浓度/(mg/L)	0.005	0.010	0.020	0.005	0.010	0.020
结果 1/(mg/L)	0.004	0.0091	0.021	0.0041	0.0095	0.0195
结果 2/(mg/L)	0.0042	0.0102	0.0205	0.0044	0.0092	0.0203
结果 3/(mg/L)	0.0049	0.0104	0.0205	0.0047	0.0099	0.0199
结果 4/(mg/L)	0.0043	0.0101	0.0198	0.0044	0.0102	0.0195
结果 5/(mg/L)	0.004	0.0095	0.0197	0.0042	0.0099	0.0198
结果 6/(mg/L)	0.0045	0.0099	0.0195	0.0049	0.0091	0.0201
平均回收率/%	86.3	98.7	101	89.0	96.3	99.2
相对标准偏差/%	7.9	4.9	2.9	6.8	4.5	1.6

3.4 方法比对实验

分别采用间隔流动分析法和 GB/T 5749-2006 中“挥发酚类 4-氨基安替比林三氯甲烷萃取分光光度法”“氰化物异烟酸-吡唑酮分光光度法”^[12], 对 3 个浓度的加标样品进行 10 次测定, 取其平均值, 结果见表 3、表 4。2 种方法的相对偏差<10%, 其结果基本一致。这表明间隔流动分析法可用于生活饮用水中挥发酚类及氰化物的检测。

表 3 挥发酚间隔流动分析法与国标方法的比较
Table 3 Comparison of volatile phenol interval flow analysis with national standard method

加标样品浓度/(mg/L)	间隔流动分析法/(mg/L)	国标法/(mg/L)	相对偏差/%
0.005	0.0043	0.0041	4.8
0.01	0.0099	0.0096	3.1
0.02	0.0202	0.0198	2.0

表 4 氰化物间隔流动分析法与国标法的比较
Table 4 Comparison of cyanide interval flow analysis with national standard method

加标样品浓度 /(mg/L)	间隔流动分析法 /(mg/L)	国标法 /(mg/L)	相对偏差 /%
0.005	0.0045	0.0043	4.5
0.01	0.0096	0.0093	3.2
0.02	0.0198	0.0195	1.5

4 结 论

间隔流动分析法应用了全自动化的溶液处理, 取代了国标法中的蒸馏、萃取、分离等复杂繁琐的操作, 降低了手工操作时人为因素或实验条件等造成的结果误差。每小时可测定 30 个样品, 而传统的国标法在实际的操作过程中, 因蒸馏需耗费大量的时间, 一个样品均需 3 h 才能完成检测^[14]。在 0~0.025 mg/L 测量范围内, 用间隔流动法检测挥发酚类和氰化物, 均得到较为理想的校准曲线, 同时具有高灵敏度和低检出限。在浓度 ≤ 0.025 mg/L 的监测范围内, 测定结果符合加标回收率 85%~115%的要求^[15]。由此可见, 间隔流动分析法适用于大批量样品的测定, 满足日渐繁重的水质日常监测需求。

参考文献

- [1] 封晓杰, 顾曼晨, 叶露. 连续流动分析仪测定地表水中挥发酚的方法探讨[J]. 环境科学导刊, 2012, 31(5): 111-113.
Feng XJ, Gu MC, Ye L. Study on the method of determining volatile phenols in surface water by continuous flow analyser [J]. Environ Sci Surv, 2012, 31(5): 111-113
- [2] 陈玉柱, 孙一鸣. 在线蒸馏-无人值守连续流动分析法测定地表水中的氰化物[J]. 仪器仪表与分析监测, 2017, (4): 32-35.
Chen YZ, Sun YM. Determination of cyanide in surface water by on-line distillation-unattended continuous flow analysis [J]. Instrum Ana Mon, 2017, (4): 32-35.
- [3] 王红云, 王安群, 周敏. 挥发酚的气相色谱分析法研究[J]. 环境保护科学, 2008, 34(4): 58-60.
Wang HY, Wang AQ, Zhou M. Study on gas chromatographic analysis of volatile phenols [J]. Environ Prot Sci, 2008, 34(4): 58-60.
- [4] 康春莉, 王英, 杜尧国. 水体中挥发酚测定方法的改进[J]. 分析化学, 2000, 28(7): 872-875.
Kang CL, Wang Y, Du YG. Improvement of determination method of volatile phenols in water [J]. Anal Chem, 2000, 28(7): 872-875.
- [5] Zhang WH, Zhang D, Zhang RJ, *et al.* Flow injecting analysis of volatile phenols in environmental water samples using CdTe/Zn Senanocrystals as a fluorescence probe [J]. Anal Bioanal Chem, doi: 10.1007/s00216-011-5477-2.

- [6] 肖志雯, 劳宝法, 周睿, 等. 流动注射在线蒸馏法测定水中氰化物的方法研究[J]. 上海预防医学, 2012, (1): 9-13.
Xiao ZW, Lao BF, Zhou R, *et al.* Determination of cyanide in water by flow injection on-line distillation [J]. Shanghai J Prev Med, 2012, (1): 9-13.
- [7] HJ 484-2009 水质氰化物的测定容量法和分光光度法[S].
HJ 484-2009 Water quality—determination of cyanide—volumetric and spectrophotometry method [S].
- [8] HJ 823-2017 水质氰化物的测定流动注射-分光光度法[S].
HJ 823-2017 Water quality—determination of cyanide—Flow injection spectrophotometry method [S].
- [9] 连正豪. SKALARSAN 连续流动分析仪测定水中总氰化物的比对研究[J]. 环境科技, 2013, 26(4): 42-45.
Lian ZH. Comparison of determination of total cyanide in water with SKALARSAN continuous flow analyzer [J]. Environ Sci Technol, 2013, 26(4): 42-45.
- [10] 张志军, 危俊婷, 吴建勋, 等. 利用连续流动分析系统测定环境水样中的氰化物[J]. 分析仪器, 2003, (2): 36-38.
Zhang ZJ, Wei JT, Wu JX, *et al.* Determination of cyanide in environmental water samples by continuous flow analysis system [J]. Anal Instru, 2003, (2): 36-38.
- [11] 诸玉辉. 分光光度法和连续流动分析仪法测定水中氰化物的方法比较[J]. 广东化工, 2016, 43(22): 150-151.
Zhu YH. Comparison of spectrophotometric method and continuous flow analyser method for the determination of cyanide in Water [J]. Guangdong Chem Ind, 2016, 43(22): 150-151.
- [12] GB/T 5750-2006 生活饮用水标准检验方法[S].
GB/T 5750-2006 Standards for drinking water quality [S].
- [13] 陈斌生, 李勇, 魏建荣. 流动注射在线测定饮用水中氰化物方法的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(3): 304-305.
Chen BS, Li Y, Wei JR. On-line determination of cyanide in drinking water by flow injection [J]. Chin J Health Lab Tech, 2005, 15(3): 304-305.
- [14] GB/T 5750-2006 生活饮用水卫生标准[S].
GB/T 5750-2006 Standards for drinking water quality [S].
- [15] 席彦凯, 戚浩强, 吴军新, 等. 连续流动分析仪对地表水中挥发酚的测定[J]. 科技创新导报, 2015, 27(2): 114-116.
Xi YK, Qi HQ, Wu JX, *et al.* Determination of volatile phenols in surface water by continuous flow analyser [J]. Sci Technol Innov Herald, 2015, 27(2): 114-116.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



陈慧玲, 副主任技师, 主要研究方向为食品理化检验。
E-mail: 734451073@qq.com