

流动注射分析法同时测定生活饮用水中挥发酚、氰化物

李白, 蔡聪勃*

石狮市疾病预防控制中心, 福建 泉州 362700

摘要: **目的** 探索建立同时测定生活饮用水中挥发酚、氰化物的流动注射分析法。**方法** 应用 Futura 连续流动分析仪、挥发酚(在线蒸馏)模块、氰/总氰(在线蒸馏、消解)模块及 240 位 XYZ 三维取样器, 设置仪器各参数, 生活饮用水样直接进样, 在线蒸馏、显色, 测定挥发酚、氰化物含量。**结果** 该法挥发酚在 0~50.0 $\mu\text{g/L}$ 、氰化物在 0~100.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 相关系数 r 均 >0.9995 ; 挥发酚与氰化物检出限分别为 0.3 $\mu\text{g/L}$ 、0.2 $\mu\text{g/L}$; 精密度 RSD 分别为 0.4%~1.7%、0.5%~1.4%; 加标回收率分别为 97.6%~107.3%、98.8%~106.7%; 与 GB/T 5750 国标检验方法比较, 差异无统计学意义。**结论** 流动注射分析法实验操作简便、快速, 有良好的灵敏度、精密度和准确度, 可作为生活饮用水中挥发酚、氰化物含量测定的替代方法。

关键词: 饮用水检测; 流动注射分析法; 挥发酚; 氰化物

中图分类号: R123.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1007-2705(2020)01-0000-00

挥发酚、氰化物是反映生活饮用水水质基本状况的常规指标^[1]。目前 GB/T 5750 国标检验方法仍为分光光度法手工分析^[2], 实验中水样蒸馏预处理过程耗时多且操作较繁琐, 无法实现短时间、大批量水样同时测定。流动注射分析法自动化程度高、人工操作误差小, 样品量、试剂量消耗少, 具备在线蒸馏、消解功能, 因此操作更简便、分析速度更快, 检测灵敏度、准确性较国标法有所提高^[3]。本文对流动注射分析法的实验步骤、检出限、精密度与准确度等进行试验分析, 探讨流动注射分析法在测定生活饮用水中挥发酚、氰化物的可行性与优势。

1 材料与方 法

1.1 方法原理

1.1.1 连续流动分析仪工作原理 连续流动分析仪是将比色分析自动化的一种测试系统。它将标准液、样品、试剂按比例泵入管路中, 同时注入均匀一致的气泡, 使管路中形成连续流体气泡分隔系统, 既防止样品扩散, 又能除去管壁上污染, 使样品保持完整性, 经一系列反应步骤生成颜色物质, 通过比色计检测透光强度, 得到相应峰值电信号, 再通过与标准曲线比较自动计算得到相应浓度。

1.1.2 化学反应原理 挥发酚 160 $^{\circ}\text{C}$ 在线加热蒸馏出, 在碱性条件下与铁氰化钾和 4-氨基安替吡啉反应, 生成粉红色络合物, 在 500 nm 波长比色测定。氰化物 125 $^{\circ}\text{C}$ 在线

第一作者简介: 李白, 副主任技师。专业: 理化检验

* **通讯作者:** 蔡聪勃, 主管医师。专业: 公共卫生, 卫生检验。E-mail: 493652430@qq.com

加热蒸馏出，与氯胺 T 反应转化为氯化氰，再与 1,3-二甲基巴比土酸和吡啶-4 碳酸在缓冲条件下反应，生成红色络合物，在 600 nm 波长比色测定。

1.2 仪器与试剂

1.2.1 仪器 Futura 连续流动分析仪、挥发酚（在线蒸馏）模块、氰/总氰（在线蒸馏、消解）模块、240 位 XYZ 三维取样器（法国 Alliance 公司）。

1.2.2 混合标准使用液 GBW(E)080241 水中挥发酚成分分析标准物质：1 000 $\mu\text{g/mL}$ 、GBW(E)080115 水中氰成分分析标准物质：50.0 $\mu\text{g/mL}$ ，临用时配制成挥发酚 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、氰化物 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准使用液。

1.2.3 挥发酚试剂 磷酸溶液：取 25 mL 磷酸于超纯水，稀释至 250 mL；安替吡啉溶液：溶解 0.13 g 4-氨基安替吡啉于超纯水，定容至 200 mL（超声溶解，氯仿萃取提纯，临用时配制）；缓冲溶液：溶解 0.4 g 铁氰化钾、0.6 g 硼酸、1 g 氯化钾、0.7 g 氢氧化钾于超纯水，定容至 200 mL。

1.2.4 氰化物试剂 蒸馏试剂：溶解 10 g 柠檬酸、2 g 氢氧化钠于超纯水，定容至 500 mL；缓冲溶液：溶解 10.25 g 邻苯二甲酸氢钾、1.15 g 氢氧化钠于超纯水，定容至 500 mL；氯胺 T 溶液：溶解 1 g 氯胺 T 于超纯水，定容至 250 mL；显色剂：溶解 4.2 g 1,3-二甲基巴比土酸、3.4 g 吡啶-4 碳酸、1.75 g NaOH 于超纯水，定容至 250 mL。

1.3 方法

1.3.1 水样来源、采集与处理 石狮市 2019 年生活饮用水水质监测水样；依据 GB/T 5750.2^[2]，采集 500 mL 水样于具塞棕色玻璃瓶，4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存于 24 h 内尽快测定；清洁水样直接测定，浑浊水样用 0.45 μm 滤纸过滤后测定。

1.3.2 酚氰混合标准系列配制 酚氰混合标准系列配制见表 1，均用 0.02 mol/L 的氢氧化钠溶液定容至 100 mL。

表 1 挥发酚、氰化物混合标准系列的配制

序号	混合标准使用液 (mL)	挥发酚 ($\mu\text{g/L}$)	氰化物 ($\mu\text{g/L}$)
1	0.0	0.0	0.0
2	0.4	2.0	4.0
3	1.0	5.0	10.0
4	2.5	12.5	25.0
5	5.0	25.0	50.0
6	7.5	37.5	75.0
7	10.0	50.0	100.0

1.3.3 检测条件 开启电脑及仪器电源开关,进入仪器软件进行参数设置、标准与样品表编辑,通过水晶分液三通将取样器、挥发酚模块、氰化物模块进样管连接,所有试剂管放入超纯水中清洗 40 min,开启温度控制器温度开关、消解器开关,待温度升至 90~100 °C 开通氮气,调挥发酚-氰化物转子流量计为 45~55 mL/min,待温度升至 160 °C 和 125 °C,流路气泡稳定后将所有试剂管放入对应试剂中,待试剂完全进入流路且基线稳定后开启分析。

1.3.4 数据处理 对此法的线性范围、灵敏度、精密度及准确度进行计算分析,并与 GB/T 5750 国标法进行配对样本的 Wilcoxon 符号秩和检验, $P < 0.05$ 有统计学意义。

2 结果

2.1 方法的线性范围、检出限与重现性 测定组分的检测图谱、标准曲线、相关系数、线性范围、检出限与 RSD 值,见图 1、表 2。此法挥发酚、氰化物在其线性范围内有良好的相关性 ($r > 0.9995$),重现性良好 ($RSD < 1.0\%$),满足国标 GB/T 5750 检出限 0.002 mg/L 的分析要求^[2]。

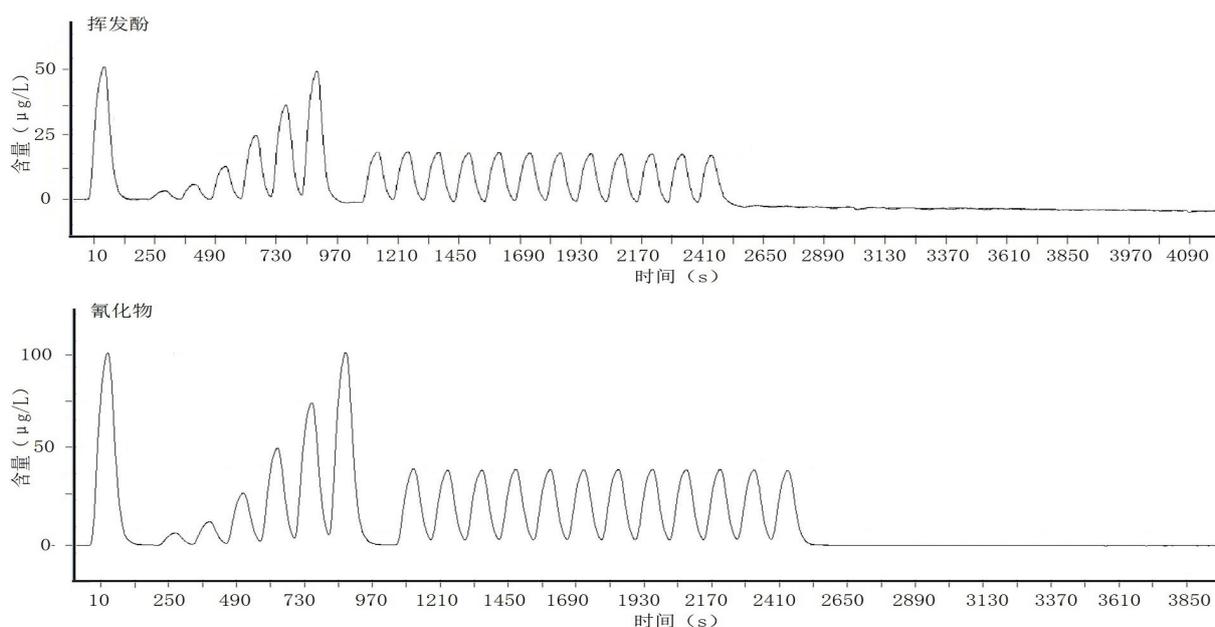


图 1 挥发酚、氰化物的标准样、质控样、空白样检测图谱

表 2 测定方法的标准曲线、相关系数、线性范围、检出限与 RSD 值 ($n=12$)

测定组分	标准曲线	相关系数 (r)	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	$RSD(\%)$
挥发酚	$y=2530.937x - 0.894$	0.9996	0~50.0	0.3	0.5
氰化物	$y=370.845x - 1.788$	0.9996	0~100.0	0.2	0.7

2.2 方法的精密度与准确度 随机选取 3 份待测水样,分别加入混合标准使用液 0.4、

5.0、7.5 mL，用待测水样定容至 100 mL。将 3 个浓度水平混合水样分别平行测定 6 次，同时测定待测水样本底浓度，进行加标回收率试验，见表 3。此法挥发酚、氰化物回收率分别为：97.6%~107.3%、98.8%~106.7%，回收率良好；RSD 分别为：0.4%~1.7%、0.5%~1.4%，精密度良好。

表 3 测定方法的精密度和加标回收率 ($n=6$)

测定组分	本底值 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	RSD(%)
挥发酚	0.9	2.0	3.1	107.3	1.7
	1.0	25.0	25.3	97.6	0.5
	0.8	37.5	38.3	99.9	0.4
氰化物	1.8	4.0	6.2	106.7	1.4
	1.7	50.0	51.1	98.8	0.9
	1.8	75.0	77.5	100.9	0.5

2.3 与国标法的比对结果 配制 3 个浓度水平混合水样分别用流动注射法与国标分光光度法各测定 3 次，用配对样本的 Wilcoxon 符号秩和检验，对两种方法测定结果进行差异性分析^[4]，见表 4。挥发酚、氰化物 $Z(P)$ 值分别为-0.831(0.406)、-1.129(0.259)，可见两种方法差异无统计学意义。

表 4 流动注射分析法与 GB/T 5750 分光光度法测定结果比较 ($n=9$, $\mu\text{g/L}$)

序号	挥发酚		氰化物	
	流动注射法	国标法	流动注射法	国标法
1	3.0	3.2	6.1	6.4
2	3.1	3.4	6.1	6.3
3	3.1	3.2	6.2	6.5
4	25.2	25.9	50.7	50.2
5	25.5	26.1	51.6	51.4
6	25.3	25.8	50.5	50.1
7	38.2	37.8	77.2	77.9
8	38.3	37.8	77.7	78.2
9	38.3	37.9	77.2	77.9

3 讨论

本文采用三通前置并联的方法同时检测生活饮用水中的挥发酚与氰化物，经方法学验证表明此法测定结果准确、检测效率高，可作为生活饮用水样分析的一种检测方法，

与其它研究结果类似^[5-7]。此法与国标 GB/T 5750 分光光度法比较,测定结果差异无统计学意义,但此法具有优势:①实验操作简便、快速,通过自动取样和在线蒸馏、显色、测定及数据处理,实现复杂的过程自动化,此法基线稳定后分析测定频率为 15 份水样/小时,保证了大批量样品能在采集后 24 h 内完成测定;②节省取样量和试剂用量:与分光光度法 250 mL 水样用量相比,流动注射分析法取样量仅需 1~2 mL,大大地减少取样量、试剂用量;③灵敏度、精密度和准确度更优,此法标准系列溶液和水样均经在线蒸馏处理,实验全程自动化确保了样品、试剂进样精度及反应温度、时间等条件的一致性,减少了分光光度法标准样未经蒸馏而水样经蒸馏前处理条件不一致和人工操作等可能引起的误差;同时 Futura 数字比色计、双波长检测、超长光纤流通池等技术的应用,拓宽了测量浓度范围、优化了检测系统的灵敏度。

此法操作的注意事项:①试剂的影响:4-氨基安替吡啉最好选用进口试剂或萃取纯化后使用,氯胺-T 有效氯含量须为 22%以上,否则对测定结果影响很大;试剂保存时间短,所用试剂最好选用纯度高的且临用时配制,超声波脱气后使用,避免因试剂原因引起基线不稳。②低浓度标准品稳定时间短,混合标准使用溶液、标准系列溶液需每次测定时重新配制并绘制标准曲线。

参考文献

- [1] 卫生部,国家标准化委员会.生活饮用水卫生标准:GB 5749-2006[S].
- [2] 卫生部,国家标准化委员会.生活饮用水标准检验:GB/T 5750-2006[S].
- [3] 王志婷,杜静,陈玉姗,等.流动注射分析法测定生活饮用水中氰化物[J].海峡预防医学杂志,2017,23(4):51-52.
- [4] 方积乾,孙振球.卫生统计学[M].5版.北京:人民卫生出版社,2008.185-187.
- [5] 国家卫生计生委疾控局.生活饮用水卫生检测部分水质指标补充检测方法手册(试行)[R].北京:计生委,2014.58-64.
- [6] 杨丽梅,王权帅.QC8500 流动注射分析仪单针进样两通道同时分析的研究[J].中国卫生检验杂志,2013,23(10):2271-2273.
- [7] 张秀芝,刘柳,王慧彬,等.流动注射分析法同时检测水中挥发酚、氰化物、甲醛、六价铬和阴离子合成洗涤剂[J].中国卫生检验杂志,2016,26(11):1563-1565.

收稿日期:2019-10-28;修回日期:2019-11-29 责任编辑:韩晖