

文章编号: 0254 - 5357(2010)04 - 0359 - 04

流动注射快速分析水体中挥发酚及样品保存的研究

田 芹¹, 江 林¹, 王丽平²

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 北京吉天仪器有限公司, 北京 100016)

摘要: 采用模块化流动注射分光光度法对环境水中的挥发酚进行测定, 并与国家标准方法4-氨基安替比林分光光度法进行对照, 测定结果经统计学处理($t = 1.94 < t_{0.05(6)} = 2.45, P > 0.05$), 两种方法无显著性差异; 精密度(RSD为1.25%, $n = 7$)、准确度(回收率91% ~ 105%)等各项分析指标符合分析标准。对不同水体中挥发酚保存条件进行了研究, 结果表明, 水样采集后应立即测试; 不能立即测试的水样, 加碱(NaOH)保存在低于20℃条件下不超过7天, 或加磷酸和硫酸铜保存在4℃条件下不超过3天。

关键词: 挥发酚; 流动注射分析; 4-氨基安替比林分光光度法; 在线蒸馏模块; 水样保存

中图分类号: O657.32; O625.311; P641 文献标识码: A

Rapid Determination of Volatile Phenols in Waters by Flow Injection Analysis and Study on Water Sample Preservation

TIAN Qin¹, JIANG Lin¹, WANG Li-ping²

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Beijing Titan Instruments Co., Ltd., Beijing 100016, China)

Abstract: The flow injection analysis (FIA)-spectrophotometric method for the determination of volatile phenols in water sample was studied. The analytical data were compared with those obtained from the standard method of 4-almido antipyrine spectrophotometry. The results showed that there was no statistically significant differences between these two methods($t = 1.94 < t_{0.05(6)} = 2.45, P > 0.05$). The precision (RSD of 1.25%, $n = 7$), accuracy (recoveries of 91% ~ 105%) and other analytical indexes were in accordance with the analytical criteria. Based on the established FIA-spectrophotometry, the preservation conditions of water samples with volatile phenol were investigated. The results showed that the water samples should be immediately detected after sampling, otherwise the samples should be preserved in alkali condition (pH = 13) at temperature of lower than 20℃ for less than 7 days, or preserved in phosphoric acid and CuSO₄ medium (pH = 3.5) at 4℃ for less than 3 days.

Key words: volatile phenol; flow injection analysis; 4-almido antipyrine spectrophotometry; on-line distillation module; water sample preservation

酚类化合物是炼焦、造纸、化工等工业的主要污染物质, 在环境介质中普遍存在, 对生态环境和人体健康有着严重的危害。20世纪70年代中期, 美国就将11种酚类化合物列入129种

环境优先污染物之中^[1], 我国于20世纪80年代末研究并提出了中国的环境优先污染物, 其中包括6种酚类化合物。地表水环境质量标准(GB 3838—2002)^[2]和海水水质标准(GB

收稿日期: 2010-01-06; 修订日期: 2010-03-19

基金项目: 国家地质实验测试中心基本科研业务费项目资助(200607CSJ17)

作者简介: 田芹(1981-), 女, 安徽淮北市人, 博士, 主要从事环境分析研究。E-mail: tqname81@163.com。

3097—1997)^[3]中,亦将挥发酚作为主要的监测指标之一。因此,对水体中挥发酚类化合物的分析测定具有非常重要的意义。

目前,测定苯酚常用的方法主要有分光光度法^[4-7]、气相色谱法^[8-9]、高效液相色谱法^[10]、荧光光谱分析法^[11]、化学发光法^[12]、传感器法^[13]等。由于酚很不稳定,极易氧化,因此其水质样品的保存条件对准确分析水质样品中挥发酚的含量至关重要。刘宝平等^[14]应用正交试验法探讨挥发酚水质样品的最优保存条件,认为对挥发酚水质样品保存影响最大的因素是保存温度,其次为样品的pH值。务宗伟等^[15]比较了磷酸和硫酸铜作保存剂与氢氧化钠作保存剂,水中挥发酚的稳定情况。本实验采用流动注射(FIA)分光光度法对环境水中的挥发酚进行测定,并与国家标准方法4-氨基安替比林分光光度法^[16](以下简称国标法)进行对照。同时为了找到影响挥发酚水质样品最佳的保存条件,本文对挥发酚水质样品的保存条件进行研究。

1 实验部分

1.1 仪器

UV-2450 紫外可见光分光光度计(日本岛津公司)。

FIA-6000 全自动流动注射分析仪,在线蒸馏预处理功能模块(北京吉天仪器有限公司)。

500 mL 全玻蒸馏器,自制吸收管,25 mL 具塞分光光度管。

98-1-B 型电子调温电热套,DK-98-1 型电热恒温水浴锅(天津市泰斯特仪器有限公司)。

1.2 主要试剂和水样

挥发酚标准溶液:浓度 1000 mg/L(国家标准物质研究中心)。

挥发酚质控样:浓度(76.3 ± 4.6) μg/L(国家环保部标样研究所)。

4-氨基安替比林,KCl(分析纯),K₃[Fe(CN)₆],H₃BO₃,NaOH,CuSO₄,H₃PO₄(优级纯),蒸馏水。

国家标准方法所用试剂同蒸馏后4-氨基安替比林测定水中挥发酚使用的试剂^[16]。

用蒸馏水配制所有溶液,为了防止形成气泡,除标准溶液外,所有溶液使用前用超声波脱气 0.5 h。

实际水样:1[#]~6[#]取自北京市及郊区环境水,

7[#]~10[#]均为自来水添加,沉降 1 h 后过滤待用。

1.3 测定方法

用在线蒸馏的方法使挥发酚类化合物蒸馏,并与干扰物质和固定剂分离,在 pH 为 10.0 ± 0.2 的介质中,铁氰化钾存在下,被蒸馏出的酚类化合物与 4-氨基安替比林反应生成橙红色的安替比林染料。在波长 505 nm 处被检测。测定程序见表 1。其他条件为:泵速 35 r/min,加热温度 165 °C。测定流路图见文献^[17]。

表 1 挥发酚测定的工作参数

Table 1 The working parameters for volatile phenol determination

进样参数	设定值	进样参数	设定值
进样针清洗时间	10 s	清洗时间	60 s
到达阀时间	260 s	样品周期	200 s
注射时间	100 s	出峰时间	10 s
进样品时间	140 s	峰宽	45 s

1.4 样品保存实验

选取京密引水渠、温榆河、阿苏卫桥下河水进行挥发酚的保存实验研究,考察温度和酸碱度的影响。在 1000 mL 棕色小口玻璃瓶中,加入 500 mL 实验用水,用 1 mol/L NaOH 溶液分别调水样至 pH 7、pH 13,或用 H₃PO₄ 调水样至 pH 3.5,再加入 1 g/L CuSO₄ 溶液,然后添加挥发酚标准溶液至水样中含 50 μg/L 挥发酚,摇匀,每隔 0、1、3、5、7、10、15 d 打开瓶塞摇匀倒出 15 mL,取样分析,每个处理做两次重复实验。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

1000 mg/L 水中挥发酚标准储备溶液,稀释制备 50 mg/L 中间储备溶液,由 50 mg/L 中间储备溶液逐步稀释为 0、2、5、10、20、50、100 μg/L 标准系列进行测定。

FIA 分光光度法标准曲线回归方程为 $\rho = 45.8279A - 0.1767$, $r^2 = 0.9998$,线性范围为 2 ~ 100 μg/L。

国标法^[16]标准曲线回归方程为 $\rho = 97.19A + 1.7335$, $r^2 = 0.9986$,线性范围为 2 ~ 100 μg/L。

2.2 精密度

分别用 FIA 分光光度法和国标法测定自来水添加样品和质控样品中挥发酚的含量,测定结果的精密度见表 2。由表 2 可以看出,两种方法的精密度均较好,说明用 FIA 分光光度法测定水中挥发酚是完全可行的,并不存在方法和技术上的误差。在测定质控样品时,两种方法的测定结果较吻合,且在质控样范围(76.3 ± 4.6) μg/L 内。所测结果用统计学方法处理,两种方法无显著性差异。

表 2 两种方法测定结果及 t 检验对照

Table 2 Analytical results of volatile phenols with two methods and t-test

水样平行分析	水样 ρ(挥发酚)/(μg·L ⁻¹)		质控样 ρ(挥发酚)/(μg·L ⁻¹)	
	FIA 法	国标法	FIA 法	国标法
1	16.48	15.59	78.21	76.27
2	16.14	16.57	77.27	73.74
3	16.54	16.34	75.94	72.98
4	17.04	17.31	76.63	76.12
5	15.97	14.58	76.46	77.77
6	17.35	16.46	75.18	75.52
7	16.81	15.94	76.55	74.82
平均值	16.62	16.11	76.60	75.32
标准方差	0.49	0.86	0.96	1.62
变异系数/%	2.93	5.36	1.25	2.16
t 检验	t = 1.97 < t _{0.05(6)} = 2.45, P > 0.05		t = 1.94 < t _{0.05(6)} = 2.45, P > 0.05	

2.3 实际水样的测定和回收率

分别用 FIA 分光光度法和国标法^[16]测定实际水样中的挥发酚浓度,同时再向实际水样中添加一定浓度的挥发酚(1[#]~7[#]添加浓度为 5.00 μg/L, 8[#]~10[#]添加浓度 30.0 μg/L)。测定实际水样的结果和添加回收率见表 3。

由表 3 可见,FIA 分光光度法的加标回收率为 91%~105%,而国标法的加标回收率为 86%~102%,说明 FIA 分光光度法的准确度和稳定性都略高于国标法。

2.4 样品的保存

在各贮存条件下,水体中挥发酚的浓度变化见图 1。由图 1 可以看出,pH 值对挥发酚的稳定性影响较大。在中性条件下,挥发酚很不稳定;碱性和酸性条件下比较稳定。水质不同,挥发酚的稳定性不同,可能由于水中的微生物等一些因素造成的^[18-19]。对京密引水渠水和阿苏卫桥下河水来说,7 天之内碱性条件和酸性条件加 CuSO₄,稳定程度相

当;7 天后,碱性条件比酸性条件加 CuSO₄ 更稳定。温榆河水 2 天后碱性条件就比酸性条件稳定。温度不同,稳定度不同,4℃ 比 20℃ 稳定。总之,水质、温度、酸碱度等对挥发酚的稳定性都有不同程度的影响,水样采集后应立即测试;不能立即测试的水样,加碱保存在低于 20℃ 条件下不应超过 7 天,或加磷酸和 CuSO₄ 保存在 4℃ 条件下不超过 3 天。

表 3 两种方法测定水中挥发酚和回收率

Table 3 Analytical results and recoveries of volatile phenols in water samples with two methods

水样编号	FIA 法(A)		国标法(B)		相对偏差 ^① RE/%
	样品浓度 ρ/(μg·L ⁻¹)	回收率 R/%	样品浓度 ρ/(μg·L ⁻¹)	回收率 R/%	
1	6.42	94.1	5.67	86.4	12.4
2	5.03	98.5	4.24	90.6	17.0
3	-	96.4	-	92.7	-
4	2.72	105.0	3.17	96.3	-15.3
5	1.61	92.6	1.87	102.0	-14.9
6	4.69	99.7	4.26	93.4	9.61
7	7.88	103.0	7.29	95.4	7.78
8	39.0	95.8	37.8	88.3	3.18
9	29.4	91.1	26.9	91.5	8.89
10	32.6	101.0	31.8	98.4	2.61

① 相对偏差 RE/% = (A - B) / [1/2 (A + B)] × 100。

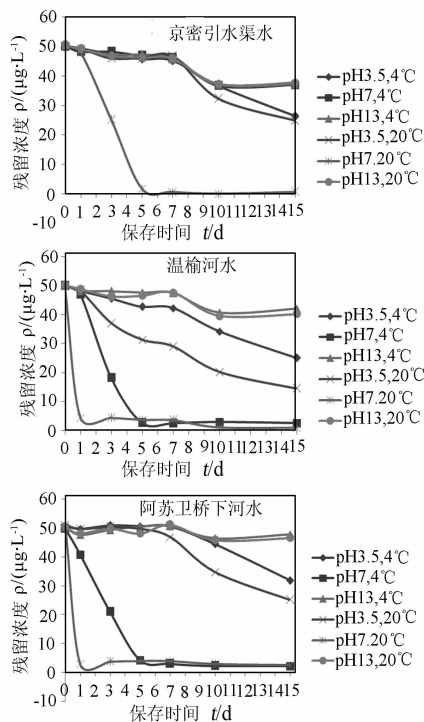


图 1 挥发酚在水中不同条件下的稳定性

Fig. 1 Stability of volatile phenols in water in different conditions

3 结语

从分析标准来看,采用 FIA 分光光度法与 4-氨基安替比林分光光度法(国标法)进行对照实验,应用于质控样品与实际工作中,测定结果经统计学处理,两种方法无显著性差异。各项分析指标表明,精密性、准确度都符合分析标准。

从实验条件来看,4-氨基安替比林分光光度法需要严格实验操作步骤,花费大量时间;而 FIA 分光光度法直接在线测定,不需要人工蒸馏,可大大减少分析人员的工作量,节约时间,提高工作效率。

依据本文建立的 FIA 分光光度法研究了挥发酚在 3 种实际水样中的保存条件,结果发现,水质不同,挥发酚的稳定程度不同;温度、酸碱度对其稳定性都有相应的影响。因此,当水样采集后,应立即测试;不能立即测试的,应加碱保存在低于 20℃ 条件下不应超过 7 天,或加酸和硫酸铜保存在 4℃ 条件下不超过 3 天。

4 参考文献

- [1] 周文敏. 环境优先污染物[M]. 北京:中国环境科学出版社,1989:15.
- [2] GB 3838—2002,地表水环境质量标准[S].
- [3] GB 3097—1997,海水水质标准[S].
- [4] Khalaf K D, Hasan B A, Morales-Rubio A, de la Guardia M. Spectrophotometric determination of phenol and resorcinol by reaction with *p*-aminophenol [J]. *Talanta*, 1994, 41(4):547-556.
- [5] Vieira I C, Fatibello-Filho O. Flow injection spectrophotometric determination of total phenols using a crude extract of sweet potato root (*Ipomoea batatas* (L.) Lam.) as enzymatic source [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 366(1-3):111-118.
- [6] Quaresmaa M C B, Cassellab R J, Carvalhoc M F B, Ricardo E, Santelli R E. Focussed microwave-assisted sample preparation: Total phenol determination in petroleum refinery effluents by flow injection spectrophotometry [J]. *Microchemical Journal*, 2004, 78:35-40.
- [7] 田芹,江林,王丽平. 水体中挥发酚测定中的流动注射分光光度法研究进展[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2):161-168.
- [8] 秦樊鑫,张明时,陈文生,吴迪. 气相色谱法测定工业废水中挥发酚[J]. 理化检验:化学分册, 2008, 44(7):608-610.
- [9] 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):85-86.
- [10] 张学俊,吴仁安. 高效液相色谱法分析矿泉水中酚类化合物[J]. 色谱, 1998, 16(6):530-533.
- [11] 唐波,何锡文,沈含熙. 苯酚和邻苯二酚同步及导数-同步荧光光谱解析[J]. 光谱与光谱分析, 1998, 18(1):21-26.
- [12] 龚正君,黄玉明,章竹君. 流动注射化学发光法测定水中的苯酚[J]. 分析化学, 2002, 30(9):1123-1125.
- [13] Li J, Cha L S. Silica sol-gel immobilized amperometric biosensor for the determination of phenolic compounds [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 362(2-3):203-211.
- [14] 刘宝平,吴薇,牛国友. 挥发酚水质样品保存条件的研究[J]. 干旱环境监测, 2002, 16(4):239-241.
- [15] 务宗伟,李慧敏. 水样中挥发酚保存剂的优化研究[J]. 甘肃环境研究与监测, 2000, 13(4):206, 210.
- [16] GB/T 7490—1987,水质挥发酚的测定;蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法[S].
- [17] 赵萍,肖靖泽,陈金辉. 在线蒸馏流动注射分析法测定水中挥发性酚的研究[J]. 现代仪器, 2007(3):69-71, 73.
- [18] Kobayashi F, Daidai M, Suzuki N, Nakamura Y. Degradation of phenol in seawater using a novel microorganism isolated from the intestine of *Aplysia kurodai* [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2007, 59(3):252-254.
- [19] Gladyshev M I, Gribovskaya I V, Adamovich V V. Disappearance of phenol in water samples taken from the Yenisei River and the Krasnoyarsk Reservoir [J]. *Water Research*, 1993, 27(6):1063-1070.