

水中挥发酚自动分析方法研究

彭一飞（上海理工大学环境与建筑学院，上海 200093）

摘要：应用全自动挥发酚分析仪进行了水质测量实验，实现了蒸馏、加试剂、萃取、测量全自动化，通过与人工操作方法对比分析，验证了4-氨基安替比林分光光度法全自动测量水中挥发酚的优势，操作完全自动化，各项指标均优于手工方法，检出限达0.2μg/L，相对标准偏差1.07%~3.36%，加标回收率98.58%~104%。

关键词：自动检测；挥发酚；分光光度法

0 引言

目前，国内测定水中挥发酚使用最广泛的国家标准方法是4-氨基安替比林分光光度法^[1]。其中，地表水、地下水和饮用水采用萃取分光光度法测定。该方法需进行蒸馏、萃取等操作，较为繁琐且耗时较长；显色时间必须精确控制在10min，过长或过短都会导致吸光度变化从而影响测定的精确度^[2]；操作中需接触铁氰化钾、三氯甲烷、氨水等有毒或有刺激性气味的试剂；且人工操作的过程中难以控制每一个实验条件的一致性，影响检测结果的精密度。而测量过程的自动化可以解决这些问题。

近年来全自动测定水中挥发酚的方法中，只有流动注射法逐渐得到应用^[3]。但流动注射法不经萃取，与4-氨基安替比林法差别较大，数据难以横向对比；流动注射仪开、关机与调试校准耗时较长；流动注射法^[3]规定的0.008mg/L的检测下限难以满足饮用水和部分I、II类水质的检测需求，因此应用受到限制。

随着挥发酚污染的加重，环境监测的工作量也大幅增加。因此，开发一种符合HJ 503-2009（萃取法）标准、能实现从蒸馏、加试剂、萃取到测定吸光度完全自动化的挥发酚分析仪，具有重要的现实意义，可以节省人力、规避操作风险并提高测量精密度，为环境保护及污染治理工作提供真实可靠的科学依据。

本文应用上海理工大学研制的全自动挥发酚分析仪，依照4-氨基安替比林分光光度法从多个方面对全自动方法进行测试，并与人工操作进行对比，验证了全自动测量水中挥发酚方法的各项指标及优势。

1 实验部分

1.1 试剂

表1 实验主要试剂

铁氰化钾	上海国药集团有限公司	分析纯
4-氨基安替比林	Sigma-Aldrich	98%
氯化铵	上海国药集团有限公司	分析纯
氨水	上海国药集团有限公司	优级纯
水中挥发酚标准溶液	北京曼哈格生物科技有限公司	1000mg/L
水中挥发酚标准样品	北京曼哈格生物科技有限公司	16.4±1.3μg/L
三氯甲烷	上海国药集团有限公司	分析纯
去离子水	美国密理博超纯水系统	电阻率>18MΩ·cm

实验所用主要试剂信息见表1。按照HJ 503-2009配

制氯化铵-氨水缓冲溶液（pH=10.7），铁氰化钾溶液（ $\rho(K_3[Fe(CN)_6])=80g/L$ ），4-氨基安替比林显色剂，显色剂使用三氯甲烷提纯^[4]。挥发酚标准溶液使用前稀释至1mg/L，挥发酚标准样品使用前按照证书说明的比例稀释。

1.2 实验原理

通过蒸馏使挥发性酚类化合物随水一同蒸出，并与固定剂和干扰物质分离。馏出液中的酚类化合物在pH=10.0±0.2和有铁氰化钾存在的条件下，与4-氨基安替比林反应生成橙红色的安替比林染料，经三氯甲烷萃取后，在460nm波长测定吸光度，吸光度与样品中的挥发酚质量成正比。用同样方法，使用纯水代替水样测量空白，使用苯酚标准溶液配制校准系列，测量并制作标准曲线。根据水样、空白吸光度和标准曲线方程计算水样中挥发酚浓度。

1.3 仪器与设备

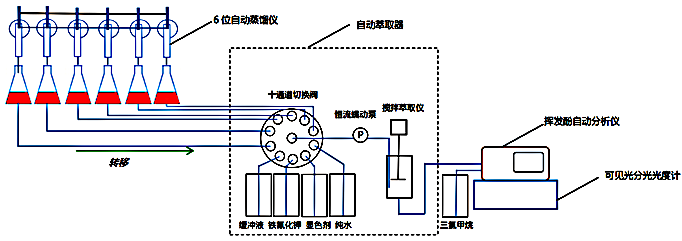


图1 全自动挥发酚分析流程图（自制）

挥发酚自动分析系统由自动蒸馏仪（济南盛泰电子科技有限公司）、自动萃取器（上海昂林科学仪器股份有限公司）、挥发酚自动分析仪（上海昂林科学仪器股份有限公司）和可见光分光光度计组成，系统结构如图1所示。

自动分析工作流程：水样在自动蒸馏仪上蒸馏，当馏出液达到250毫升时，蒸馏仪接收天平测量到250克，蒸馏停止，仪器将馏出液自动转移至萃取器中，自动加入氯化铵-氨水缓冲液、铁氰化钾、4-氨基安替比林试剂，等待显色时间后，萃取器自动萃取、分层，注射泵将萃取液自动转移至分光光度计中测量吸光度。仪器可连续检测多个样品，从蒸馏到生成检测报告无需人工干预，全部自动完成。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

按照HJ503-2009中的校准系列配制方法，由人工和仪器分别配制含苯酚质量为0、0.25、0.5、1、3、5、7、10μg的苯酚溶液，经分析仪测定后自动生成的标准曲线见图

2 和图 3。扣除 0 点吸光度后，自动配标标准曲线 $Y=0.0438X-0.0002$ ， $R=0.99996$ ；手动配标标准曲线 $Y=0.0414X-0.0031$ ， $R=0.99993$ 。手动配标与自动配标的标准曲线线性相关度均达到 0.9999 以上，具有良好的线性相关性。同时，自动配标与手动配标的标准曲线吸光度相差小于 5%，自动配标的体积计量准确，自动配标功能达到预期效果。

以下实验均使用仪器自动配标绘制的标准曲线作为参照。

曲线方程及R值:Y=0. 0438X+0. 0228 R=0. 99996

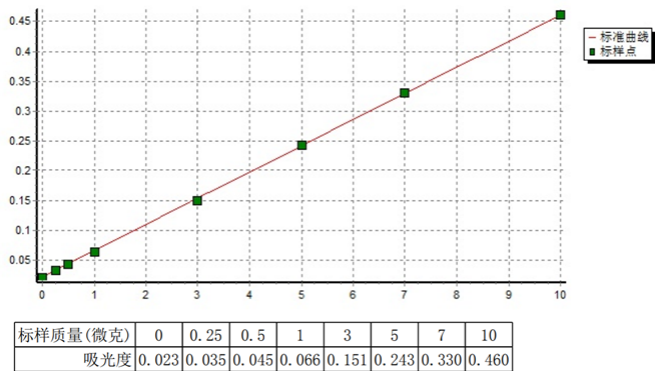


图 2 自动配标标准曲线（自制）

曲线方程及R值:Y=0. 0414X+0. 0289 R=0. 99993

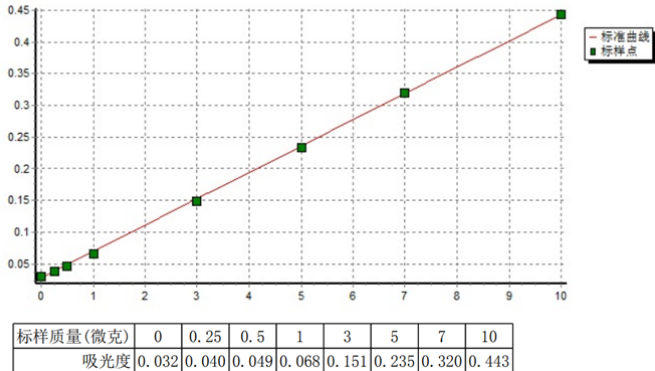


图 3 手动配标标准曲线（自制）

2.2 检出限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》附录 A.1.2 分光光度法检出限 $MDL=0.01/b$ （ b 为回归直线斜率）计算，方法检出限为 0.0003mg/L 时方法检测上限 0.04mg/L 的吸光度应为 1.333，显然超出了一般分光光度法的检测范围，因此采用《导则》附录 A.1.1 一般方法计算检出限：重复 n （ $n \geq 7$ ）次空白实验，将各测定结果换算为样品中的浓度，计算 n 次平行测定的标准偏差 S ， $MDL=t_{(n-1, 0.99)} * S$ （ t 为自由度 $n-1$ ，置信度 99% 的单侧 t 分布）。

表 2 21 次空白测定结果与检出限计算

序号	吸光度 (A)	浓度 (μg/L)	序号	吸光度 (A)	浓度 (μg/L)	序号	吸光度 (A)	浓度 (μg/L)
1	0.023	0.00	8	0.022	-0.09	15	0.023	0.00

2	0.022	-0.09	9	0.022	-0.09	16	0.021	-0.18
3	0.023	0.00	10	0.021	-0.18	17	0.023	0.00
4	0.022	-0.09	11	0.023	0.00	18	0.023	0.00
5	0.024	0.09	12	0.022	-0.09	19	0.022	-0.09
6	0.023	0.00	13	0.024	0.09	20	0.024	0.09
7	0.023	0.00	14	0.022	-0.09	21	0.022	-0.09
S=0.078			t=2.528			MDL=0.197μg/L		

以超纯水为空白，重复测定 21 次，按照未扣除 0 点吸光度的标准曲线 $Y=0.0438X+0.023$ ，仪器检出限的计算结果见表 2。经实验与计算，仪器方法检出限为 0.2 μg/L，低于标准方法给出的检出限（0.3 μg/L），符合标准方法要求。

2.3 准确度

2.3.1 标准样品测定

对北京曼哈格生物科技有限公司批号 C0006704，标准值 16.4 ± 1.3 的水中挥发酚标准样品的检测结果见表 3。根据标准方法 HJ 503-2009，测定结果保留到 0.1 μg/L，为提高计算精确度，本次数据取吸光度重新计算浓度并保留 3 位小数。对标准样品的 6 次测试结果均在合格区间内， $RSD=1.04\%$ ，优于标准方法的 $-2.6\% \sim 3.5\%$ 。

表 3 标准样品测定结果

序号	吸光度	浓度 (μg/L)
1	0.182	16.639
2	0.183	16.731
3	0.178	16.274
4	0.181	16.548
5	0.180	16.457
6	0.179	16.370
平均值 16.502		SD=0.171
最大偏差 0.2283		RSD=1.04%

2.3.2 加标回收率测定

使用 2.3.1 中标准样品作为水样，使用绘制标准曲线的苯酚标准使用液作为加标试剂，分别加标 10 μg/L 和 20 μg/L，实验结果及回收率见表 4。两种加标方式回收率分别为 104% 和 98.6%，回收率良好。

表 4 加标回收率测定

序号	实验 1		实验 2	
	原水样浓度	加标水样浓度	原水样浓度	加标水样浓度
1	16.6	27.2	16.6	36.5
2	16.7	27.0	16.7	36.3
3	16.3	26.8	16.3	36.1
4	16.5	26.8	16.5	36.2
5	16.5	26.9	16.5	36.2

6	16.4	26.7	16.4	36.0
平均值	16.5	26.9	16.5	36.217
测得加标量	10.4		19.71667	
实际加标量	10		20	
回收率	104.00%		98.58%	

2.4 精密度

用苯酚标准使用液分别配制 5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L 的苯酚溶液，平行测定 10 次，计算 RSD 值，结果见表 5~7。其中吸光度 A 为测得吸光度减去空白吸光度后的数值。

表 5 5μg/L 苯酚溶液精密度测试

序号	吸光度 (A)	浓度值 (μg/L)	测定结果
1	0.058	5.32	平均值 (x) =4.98 标准偏差 (SD) =0.167 相对标准偏差 (RSD) =3.36%
2	0.055	5.04	
3	0.052	4.77	
4	0.054	4.95	
5	0.053	4.86	
6	0.055	5.04	
7	0.054	4.95	
8	0.056	5.13	
9	0.052	4.77	
10	0.054	4.95	

表 6 10μg/L 苯酚溶液精密度测试

序号	吸光度 (A)	浓度值 (μg/L)	测定结果
1	0.111	10.16	平均值 (x) =10.12 标准偏差 (SD) =0.203 相对标准偏差 (RSD) =2.00%
2	0.110	10.06	
3	0.107	9.79	
4	0.114	10.43	
5	0.112	10.25	
6	0.109	9.97	
7	0.110	10.06	
8	0.113	10.34	
9	0.108	9.88	
10	0.112	10.25	

表 7 20μg/L 苯酚溶液精密度测试

序号	吸光度 (A)	浓度值 (μg/L)	测定结果
1	0.223	20.38	平均值 (x) =20.23 标准偏差 (SD) =0.215 相对标准偏差 (RSD) =1.07%
2	0.220	20.11	
3	0.219	20.02	
4	0.222	20.29	
5	0.223	20.38	
6	0.225	20.57	
7	0.217	19.84	
8	0.221	20.20	
9	0.220	20.11	
10	0.223	20.38	

HJ503-2009 标准中，参考实验室精密度在浓度 4 μg/L、10 μg/L 和 36 μg/L 时分别为 7.4%~10.1%、3.3%~4.5% 和 1.8%~2.3%。本仪器在 5 μg/L、10 μg/L 和 20 μg/L 精密度分别为 3.36%、2.00% 和 1.07%，均优于国标所述，且对不同浓度的样品连续检测 10 次，数据无可见偏移，结果令人满意。

2.5 对比实验

使用同型号仪器分别在山东济宁、江苏南京、河北石家庄、陕西西安等地对饮用水、地表水和工业废水等不同类型的水样进行测定，并与人工检测结果进行对比，结果见表 8。水样检测中仪器测定浓度与人工测定浓度相符，数值分布更为集中，精密度（RSD）优于人工检测；质控样的准确度优于人工检测。

表 8 方法对比实验

地点	水样类型	序号	人工检测结果			仪器检测结果		
山东 济宁	饮用水	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
		2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	质控 (5.8)		6.1	5.5	5.7	5.9	5.7	5.7
陕西 西安	地表水	1	3.5	3.7	3.3	3.7	3.6	3.7
		2	1.4	1.2	未检出	1.3	1.5	1.3
		3	7.3	6.9	6.6	7.0	6.8	6.8
	质控 (12.6)		13.3	12.5	12.9	12.8	12.5	12.8
河北 石家庄	地表水	1	1.9	1.5	1.6	1.7	1.5	1.5
		2	1.8	1.5	1.2	1.6	1.6	1.8
		3	1.4	1.7	1.5	1.6	1.7	1.3
	加标 (3.0)	原水样	1.4	1.7	1.5	1.6	1.7	1.3
		加标样	4.8	5.1	5.0	4.8	4.8	4.6
江苏 南京	工业废水	1	29.2	28.7	29.4	28.4	28.6	28.7
		2	22.4	22.0	21.8	21.8	21.4	21.5
		3	16.6	17.1	16.9	16.2	16.4	16.5
	质控 (56.2)		58.4	59.2	59.0	57.0	56.6	56.6

2.6 结果分析

由实验数据可见，自动分析在检出限、准确度、精密度等方面均优于人工操作。在自动分析过程中，蒸馏使用电子天平判断终点，蒸馏体积更精确；试剂由泵自动加入，精确度很高；萃取的时间、强度一致性更高；各环节均由自动程序控制，避免了人工测定时的误差，检测条件的高度一致化有效提高了测量的精密度。

3 结论

挥发酚自动分析仪检测过程无需人工干预，蒸馏、加试剂、转移、萃取、测量等步骤实现全自动化检测；仪器检测方法与流程符合 HJ 503-2009 标准方法，检测范围与标准方法相同，为 1~40 μg/L；仪器检出限达 0.2 μg/L，优于标准方法要求的 0.3 μg/L；精密度 1.07%（20 μg/L）~3.36%（5 μg/L），加标回收率 98.58%~104%，各项指标均达到并优于标准方法；可连续分析多个样品，测量结果

准确可靠。仪器测量原理、流程、数据符合标准方法的要求,可以用全自动仪器代替人工对水中挥发酚进行测定,能提高工作效率和测量的精密度。

参考文献:

[1] HJ 503-2009. 水质挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法[S]. 北京:环境保护部,2009.

[2] 侍爱秋. 挥发酚测定中影响因素的分析研究[J]. 化学工程与装备,2014(3):180-182.
[3] 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[S]. 北京:环境保护部,2017.
[4] 郑红. 挥发酚测定中降低空白值方法的探讨[J]. 海南大学学报(自然科学版),2003(3):241-244.

(上接第 67 页) 风险重点考虑安全管理和教育培训两大措施。

2.2.5 风险评价和分级管控

由于输气站场安全风险较多,为确保 410 项安全风险能够有重点、有层次的进行管控,输气站场对其进行风险评价(设备设施类采用 LS 评价法,人员作业类采取 LEC 评价法、安全管理类采取 LS 评价法),由评价结果,最终确定一级风险零项,二级风险 36 项,三级风险 173 项,四级风险 201 项,其中一级风险用红色表示,二级风险用橙色表示,三级风险用黄色表示,四级风险用蓝色表示。

根据输气站场风险点划分结果,确定输气站场二级风险区域主要包括:进出站区、过滤区、分离区、收发球区、调压区、自用气区,该区域用橙色标识;三级风险区域主要包括:计量区、排污区、放空区、变配电区、发电机房、UPS 间、水泵房、高杆灯等,该区域用黄色标识;四级区域包括综合办公楼、库房、大门等,用蓝色标识。

2.2.6 安全风险告知

根据《安全生产法》第三十二条、第五十条等法律法规的规定,输气站场对存在的 36 项现场二级安全风险采取区域告知牌的形式进行风险告知。安全风险告知内容主要包括:风险点名称、风险级别、主要负责人、主要事故类型、安全管控措施、安全警示标识等。

2.3 隐患排查治理体系建设

输气站场建立以站长为组长,副站长(安全员)为副组长,各岗位员工为成员的隐患排查治理工作组,负责站场隐患排查治理的具体实施工作。针对检查出的问题及隐患,由站长下发隐患整改通知书,要求相关岗位责任人按照“五定”及“五到位”的要求进行整改,整改完毕再由站长组织相关人员进行验收,确保隐患闭环管理。

输气站场在开展隐患排查治理过程中主要采用安全检查表法为主要排查工具,排查方式以对照检查标准(检查表)实施现场隐患检查、查阅相关资料和询问方式为主,并根据实际需要和检查特点,制定符合实际情况的检查周期。输气站场安全检查清单如表 1 所示。

表 1 输气站场安全检查清单

序号	安全检查表	检查周期
1	安全管理类隐患排查表	每季度一次
2	特殊作业隐患排查表	每季度一次
3	应急管理隐患排查表	每季度一次
4	现场隐患排查表	每月一次
5	消防安全管理隐患排查表	每月一次
6	特种设备隐患排查表	每季度一次
7	设备设施隐患排查表	每月一次
8	电气系统隐患排查表	每月一次

9	安全巡检表	每 2h 一次
10	供配电室日常隐患排查表	每日一次

2.4 动态评估与持续改进

输气站场每年 9 月份对双重预防机制进行一次全面评估。尤其要在天然气冬季供应高峰期来临前根据评估结果,对双重预防机制建设各个环节进行整改完善,确保双重预防机制的有效性、适应性。

当输气站场存在新扩建项目、关键设备发生变化、安全风险管控存在的缺失和漏洞、发生安全事故等情况时,站长要及时组织修正完善双重预防机制相关制度文件和管控措施,闭环管理,持续改进,促进双重预防机制有效实施。

3 进一步改进工作建议

通过风险辨识及隐患排查,发现天然气输气站场主要存在的较大风险项目主要有隐患排查不到位、特殊作业流程不规范、相关制度不健全等方面,输气站场要根据此次排查结果,从安全管理、现场管理及应急管理等方面进行全方位梳理完善,切实降低安全风险。

3.1 在安全管理方面

首先,建立健全全员安全生产责任制,明确各岗位、各员工的安全生产职责,建立“纵向到底、横向到边”的安全责任体系;其次,进一步完善安全管理制度和设备实施操作规程,健全各类安全管理台账,逐步做到管理有制度约束、活动有台账记录;第三,完善安全教育培训制度,细化教育培训的内容、时间、达到的效果等,逐步提高全员安全意识和安全管理水平。

3.2 在应急管理方面

进一步完善输气站场应急预案,定期组织演练和总结,并就预案中不完善的地方及时进行修订,逐步提高全员应对突发事件的能力和组织救援逃生的能力。

3.3 在现场管理方面

首先,加强设备设施及安全、消防设备实施的定期检测、维护保养,确保设备安全平稳运行;其次,加强安全风险公告及安全警示标识管理,明确危险作业环境存在的危险有害因素及应急处置措施;再次,要设置应急逃生门,合理规划应急逃生路线图,当发生危险时,指示员工尽快逃离现场。

参考文献:

[1] 郑功. 安全风险分级管控与隐患排查治理双重预防机制建设探讨[J]. 化工管理,2017(12):59-60.
[2] 刘见向. 某石化企业特种设备使用安全双重预防机制建设和问题探讨[J]. 化工装备技术,2020(41):37-39.