

连续流动分析仪测定水中总磷和总氰化物的研究

李会兰, 陈凤松, 李 亚*

云南省生态环境厅驻文山州生态环境监测站, 云南 文山

收稿日期: 2022年7月19日; 录用日期: 2022年8月19日; 发布日期: 2022年8月30日

摘 要

本文采用德国SEALAA3 HR型连续流动分析仪对水质总磷、总氰化物两个指标进行分析, 所绘制的标准曲线线性良好, 实验的检出限低于分析方法的检出限, 实验中最后得到良好的精密度和准确度。连续流动分析仪操作简单, 自动化程度高, 测定数据稳定性好, 分析速度快, 试剂消耗量小, 对环境污染少, 对实验人员身体伤害小。尤其适用于大批量样品总磷、总氰化物的分析测试。

关键词

水质, 总磷, 总氰化物, 连续流动分析仪, 批量分析

Study on Determination of Total Phosphorus and Total Cyanide in Water by Continuous Flow Analyzer

Huilan Li, Fengsong Chen, Ya Li*

The Ecological and Environmental Monitoring Station of DEEY in Wenshan, Wenshan Yunnan

Received: Jul. 19th, 2022; accepted: Aug. 19th, 2022; published: Aug. 30th, 2022

Abstract

In this paper, SEALAA3 HR continuous flow analyzer is used to analyze the two indexes of total phosphorus and total cyanide in water quality. The standard curve drawn has good linearity, and the detection limit of the experiment is lower than that of the analytical method. Finally, good pre-

*通讯作者。

cision and accuracy are obtained. Continuous flow analyzer has the advantages of simple operation, high degree of automation, good stability of the determination data, fast analysis speed, small reagent consumption, less pollution to the environment and less physical harm to the experimental personnel. It is especially suitable for the analysis and testing of total phosphorus and cyanide in large quantities of sample.

Keywords

Water Quality, Total Phosphorus, Total Cyanide, Continuous Flow Analyzer, Batch Analysis

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

总磷、总氰化物是评价水体的重要指标。氰化物指含有氰离子的无机化合物和含有氰基的有机化合物,无机氰化物毒性很大,误食、误吸后轻者胸闷头昏,呼吸困难,重者甚至死亡(致死量为 100~200 mg),所以也应引起重视[1]。磷作为动植物、微生物生长所必需的营养元素,广泛分布于自然界中。水体中磷的含量过高,会引起藻类植物的过度繁殖,使河流、湖泊水质的透明度降低,导致水质变坏,同时总磷是评价湖库水质富营养化的重要指标[2]。近年来,连续流动分析技术发展迅速,其检测高效、操作简单、准确度和自动化程度高等优势已经得到各实验室的青睐[3]。本文采用 AA3 HR 连续流动分析仪对水中的总磷、总氰化物进行分析测定,可以极大地缩短分析时间,加快了分析速度,提高了监测效率,减少了人为操作所造成的实验误差,并且样品在全封闭的系统中进行,可实现在线蒸馏、在线紫外线消解、分析、数据汇总等功能于一身,且方法的灵敏度,检出限都有所提高。

2. 连续流动分析仪的工作原理

连续流动分析仪工作原理:在高精度蠕动泵的推动下样品、试剂及空气泡按确定的流量泵入系统中,试样和试剂被气泡按一定间隔规律地隔开,并且试样和试剂按照特定的顺序和比例混合、反应,显色完全后进入流动检测池进行光度检测。

2.1. 总磷分析工作原理

总磷的检测分为三步:第一步,样品与过硫酸钾混合,通过紫外消解器消解的过程中,有机磷被释放。第二步,在 90℃ 酸环境下多聚磷酸盐水解为正磷酸盐。第三步,正磷酸盐、钼酸盐与酒石酸锑钾和抗坏血酸反应生成磷钼蓝络合物,于 600 nm 波长处测定吸光度。

2.2. 总氰化物分析工作原理

总氰指有机氰化物,游离氰根离子,络合物和简单金属氰化物的总和。不包括钴的氰络合物及硫氰化物。样品在酸性条件下通过紫外消化分解。用于消化的 312 nm 的紫外灯和硅硼玻璃管可以消除小于 290 nm 的紫外光,因此可以防止硫氰酸根转变为氰根。酸性条件下氢氰酸在 125℃ 在线蒸馏,蒸馏后的氰化物和氯胺 T 反应生成氯化氰,然后与异烟酸及 1,3-二甲基巴比妥酸反应生成红色络合物,于 600 nm 波长处测定吸光度。

3. 实验部分

3.1. 实验用仪器

3.1.1. 主要仪器

德国 SEAL 公司 AA3 型连续流动分析仪, 主要包括 XY2 全自动进样器, 化学分析单元(即化学反应模块, 包含反应需要的全部组成, 由多通道高精度蠕动泵、导管、泵管、混合圈、加热池等组成), 高精度数字比色计, (其包含检测器和 AA3 所有模块的电子控制器件)。标准的检测器是一个分光光度计。一个数字比色计可以安装 1 个或 2 个光度计(1-通道和 2-通道的数字比色计), 数据处理单元, 在线蒸馏器, 冷却循环仪。

3.1.2. 仪器主要参数

总磷: 加热池 90℃, 在线紫外消解器(波长 312 nm), 检测器波长 660 nm; 总氰化: 加热池 37℃, 在线蒸馏器 125℃, 在线紫外消解器(波长 312 nm), 检测器波长 600 nm; 超声波仪: 频率 40 kHz。

3.2. 实验用主要试剂

3.2.1. 总磷实验试剂

总磷标准溶液、总磷标准物质、过硫酸钾、浓硫酸、十二烷基硫酸钠、钼酸铵、酒石酸锑钾、抗坏血酸、去离子水。

3.2.2. 总氰化物实验试剂

总氰化物标准溶液、总氰化物标准物质、聚氧乙烯月桂醚、氢氧化钠、氯胺 T、1,3 二甲基巴比妥酸、异烟酸、盐酸、柠檬酸、邻苯二甲酸氢钾、去离子水。

4. 实验结果与分析

4.1. 标准曲线的绘制

4.1.1. 总磷标准曲线的绘制

取浓度为 500 mg/L 总磷标准溶液即磷酸盐磷溶液(国家有证标准物质), 进行逐级稀释, 配置成浓度为 10 mg/L 标准使用液, 再用纯水配置浓度为 0.00、0.020、0.050、0.10、0.25、0.50、0.75、1.00mg/L 的 8 个标准系列样品, 以总磷质量浓度和峰高数字信号值做线性拟合 $y = bx + a$, 其曲线方程和相关系数 r 值见图 1。

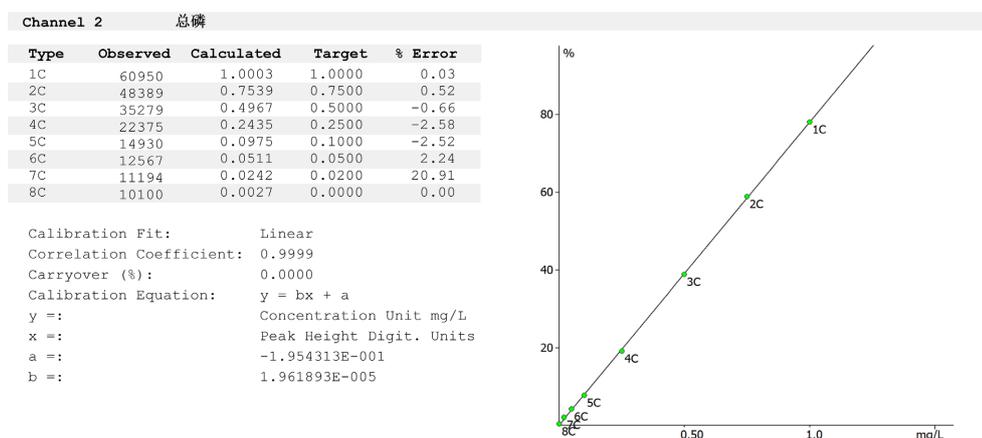


Figure 1. Total phosphorus standard curve
图 1. 总磷标准曲线

4.1.2. 总氰化物标准曲线的绘制

取浓度为 50 mg/L 氰化物标准溶液(国家有证标准物质), 进行逐级稀释, 配置成浓度为 1 mg/L 标准使用液, 再用 1% NaOH 溶液配置浓度为 0、0.0020、0.0050、0.010、0.025、0.050、0.0750、0.100 mg/L 的 8 个标准系列样品, 以总氰化物质量浓度(mg/L)和峰高数字信号值做线性拟合 $y = bx + a$, 其曲线方程和相关系数 r 值见图 2。

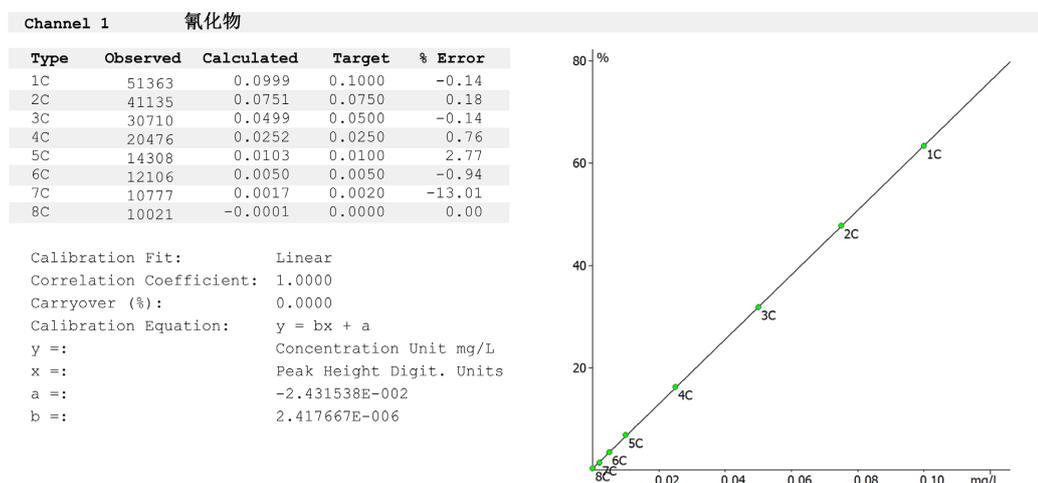


Figure 2. Cyanide standard curve
图 2. 氰化物标准曲线

4.2. 方法检出限、测定下限测试数据

4.2.1. 总磷检出限、测定下限测试数据

用 AA3HR 连续流动分析仪平行测定 0.040 mg/L 的总磷 11 次, 依据《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HJ 168-2020)公式计算检出限, 计算方法为: $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S = 2.764 \times S$ [4], 式中: MDL 为方法检出限; n 为样品的平行测定次数; t 为自由度为 $n-1$, 置信度为 99% 时的 t 分布值(单侧); S 为 n 次平行测定的标准偏差。测定结果见表 1。

Table 1. Results and detection limits of 11 repeated determinations at the 0.040 mg/L concentration point
表 1. 0.040 mg/L 浓度点重复测定 11 次的结果及检出限

重复次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
测定值(mg/L)	0.040	0.041	0.041	0.042	0.040	0.041	0.041	0.042	0.042	0.041	0.040
均值(mg/L)	0.041										
标准偏差(S)	0.00077										
$t_{(10,0.99)}$	2.764										
检出限(mg/L)	0.002										
测定下限(mg/L)	0.008										

由表 1 可知, 利用该方法测得该仪器的检出限为 0.002 mg/L, 低于国家标准规定的 0.01 mg/L [5]。测定下限以 4 倍检出限浓度作为测定下限, 利用该公式测得仪器的测定下限为 0.008 mg/L, 低于国家标准规定的 0.04 mg/L [5]。该项测试结果表明, 该仪器的测定灵敏度较高。

4.2.2. 总氰化物检出限、测定下限测试数据

用 AA3HR 连续流动分析仪平行测定 0.002 mg/L 的总氰化物 11 次, 依据《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HJ 168-2020)公式计算检出限, 计算方法为: $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S = 2.764 \times S$ [4], 式中: MDL 为方法检出限; n 为样品的平行测定次数; t 为自由度为 $n-1$, 置信度为 99% 时的 t 分布值(单侧); S 为 n 次平行测定的标准偏差。测定结果见表 2。

Table 2. 0.0020 mg/L concentration point of repeated determination results and detection 11 times
表 2. 0.0020 mg/L 浓度点重复测定 11 次的结果及检出限

重复次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
测定值 (mg/L)	0.0018	0.0021	0.0021	0.0018	0.0019	0.0021	0.0022	0.0020	0.0020	0.0019	0.0020
均值(mg/L)	0.0020										
标准偏差(S)	0.00013										
$t_{(10, 0.99)}$	2.764										
检出限 (mg/L)	0.0004										
测定下限 (mg/L)	0.0016										

由表 2 可知, 利用该方法测得该仪器的检出限为 0.0004 mg/L, 低于国家标准规定的 0.001 mg/L [6]。测定下限以 4 倍检出限浓度作为测定下限, 利用该公式测得仪器的测定下限为 0.0016 mg/L, 低于国家标准规定的 0.004 mg/L [6]该项测试结果表明, 该仪器的测定灵敏度较高。

4.3. 方法精密度测试数据

4.3.1. 总磷精密度测试

在与绘制标准曲线相同的分析条件下, 用浓度为 0.800 mg/L 的磷酸盐标准溶液进行测定, 重复 11 次, 记录样品总磷浓度。结果见表 3。

Table 3. Total phosphorus precision test
表 3. 总磷精密度测试

项目	标液浓度(mg/L)	测定结果(mg/L)	均值(mg/L)	标准偏差(S)	相对标准偏差%(RSD)
总磷	0.800	0.805、0.808、0.810、0.802、 0.810、0.811、0.808、0.813、 0.810、0.795、0.817	0.808	5.8×10^{-3}	0.72

4.3.2. 总氰化物精密度测试

在与绘制标准曲线相同的分析条件下, 用浓度为 0.025 mg/L 的总氰化物标准溶液进行测定, 重复 11 次, 记录样品总氰化物浓度。结果见表 4。

由表 3、表 4 的测试数据可知, 使用 AA3 连续流动分析法测定本实验中总磷的 RSD 为 0.72%、总氰化物的 RSD 为 0.68%, 因此使用此方法测定总磷、总氰化物的重现性好, 精密度高, 完全满足水质监测中实验室的质量控制相关要求[7]。

Table 4. Total cyanide precision test
表 4. 总氰化物精密度测试

项目	标液浓度 (mg/L)	测定结果(mg/L)	均值(mg/L)	标准偏差 (S)	相对标准偏 差%(RSD)
总氰化物	0.025	0.0253、0.0252、0.0252、0.0250、 0.0251、0.0253、0.0249、0.0253、 0.0250、0.0251、0.0248	0.0251	1.7×10^{-4}	0.68

4.4. 方法准确度测试数据

4.4.1. 总磷准确度测试

对编号为 203990 (0.199 ± 0.012 mg/L)、203993 (0.348 ± 0.015 mg/L)、203979 (0.804 ± 0.029 mg/L)三个浓度的有证标准样品各测定 6 次, 测定结果见表 5。

Table 5. Test results of certified standard samples of total phosphorus
表 5. 总磷有证标准样品测试结果

样品编号	样品浓度(mg/L)	测定结果(mg/L)	平均值(mg/L)	相对误差RE(%)
203990	0.199 ± 0.012	0.189、0.192、0.196、0.197、0.198、0.188	0.193	-3.01
203993	0.348 ± 0.015	0.344、0.347、0.348、0.343、0.338、0.341	0.344	-1.15
203979	0.804 ± 0.029	0.817、0.823、0.824、0.824、0.823、0.811	0.820	1.99

4.4.2. 总氰化物准确度测试

对编号为 202272 (32.6 ± 3.0 μ g/L)、202274 (53.7 ± 5.5 μ g/L)、202270 (60.5 ± 5.8 μ g/L)三个浓度的有证标准样品各测定 6 次, 测定结果见表 6。

Table 6. Test results of certified standard samples of total cyanide
表 6. 总氰化物有证标准样品测试结果

样品编号	样品浓度(μ g/L)	测定结果(μ g/L)	平均值(μ g/L)	相对误差RE(%)
202272	32.6 ± 3.0	30.4、30.2、30.3、31.0、30.6、30.8	30.6	-6.13
202274	53.7 ± 5.5	55.7、55.8、54.7、56.1、57.1、55.4	55.8	3.91
202270	60.5 ± 5.8	60.1、62.2、57.9、60.8、61.5、61.3	60.6	0.166

由表 5、表 6 的测试数据可知, 使用 AA3 连续流动分析法各测定总磷、总氰化物 3 个不同浓度的标准样品, 测定结果均在参考值范围内且测定结果的相对误差均 $< 5\%$, 满足实验室对样品中总磷、总氰化物质量浓度分析的准确度要求。表明使用该方法测定总磷、总氰化物的准确度高。

4.5. 加标回收率测试数据

4.5.1. 总磷加标回收率测试

分取 6 个不同浓度的水样, 按照与绘制标准曲线相同的实验条件分别加入不同浓度的总磷标准溶液, 同时测定原样品及加标后的总磷浓度, 进行加标回收率实验。结果见表 7。

Table 7. Test results of total phosphorus spike recovery rate
表 7. 总磷加标回收率测试结果

样品	原样测定值(mg/L)	加标量(mg/L)	加标后测定(mg/L)	回收率(%)
1	0.654	0.300	0.948	98.0
2	0.086	0.100	0.183	97.0
3	0.000	0.05	0.0523	104.6
4	0.642	0.300	0.914	90.7
5	0.50	0.100	0.612	112.0
6	0.078	0.200	0.278	100.0

4.5.2. 总氰化物加标回收率测试

分取 6 个不同浓度的水样, 按照与绘制标准曲线相同的实验条件分别加入不同浓度的氰化物标准溶液, 同时测定原样品及加标后的氰化物浓度, 进行加标回收率实验。结果见表 8。

Table 8. Test results of total cyanide spike recovery rate
表 8. 总氰化物加标回收率测试结果

样品	原样测定值(mg/L)	加标量(mg/L)	加标后测定(mg/L)	回收率(%)
1	0.0000	0.005	0.0054	108.0
2	0.0025	0.0100	0.0115	90.0
3	0.0031	0.0100	0.0125	94.0
4	0.0000	0.0300	0.0290	96.7
5	0.0000	0.0100	0.0095	95.0
6	0.050	0.0200	0.0708	104.0

由表 7、表 8 可以看出水样总磷的加标回收率在 90.7%~112%之间, 总氰化物的加标回收率在 90.0%~108.0%之间, 两者均可获得较好的加标回收率, 可进一步确认连续流动分析仪测定的准确性极高。

应用全自动连续流动分析仪测定水中总磷、总氰化物的方法研究表明, 实验中标准曲线线性良好, 相关系数较高(总磷 $r = 0.9999$, 总氰化物 $r = 1.0000$), 均能够满足实验要求; 方法检出限总磷为 0.002 mg/L, 总氰化物为 0.0004 mg/L 明显低于国家标准方法规定的检出限, 灵敏度高; 多次平行测定试样的相对标准偏差均 < 1%, 精密度良好; 对不同浓度的有证标准样品的测定结果均在保证值范围内, 准确度较高; 对不同浓度试样的加标回收率测试结果都比较满意(总磷: 95.64%~104.6%, 总氰化物: 90.0%~108.0%)。

5. 结论

综上所述表明全自动连续流动分析仪可以应用于测定水中的总磷和总氰化物。在实际分析中, 可以结合工作需求灵活采用连续流动分析仪法测定方式, 不仅可以有效保证监测结果的准确性和科学性, 而且为环境监测中水质总磷、总氰化物分析提供了更快捷、可靠的分析方法。同时, 整个反应体系在密闭的环境体系中进行, 减少样品暴露在空气中的干扰因子, 达到进样、监测、分析数据一体化。而且全自动连续流动分析仪法还具有自动化程度高、分析速度快、试剂消耗少、环境污染小等优点, 可以考虑广泛应用于水中总磷、总氰化的测定。

参考文献

- [1] 龙德清, 毕秀成. 利用分光光度法检测生活饮用水中的氰化物[J]. 邵阳师范高等专科学校学报, 2000(6): 66-70.
- [2] 郝露露, 李涛, 沈和龙. CFA1100连续流动分析法和钼酸铵分光光度法测定废水中总磷的结果比对[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(7): 10-12.
- [3] 张瑞锋, 赵雪婷, 王丽萍, 等. 连续流动分析仪测定水中总磷方法研究[J]. 内蒙古水利, 2019, 207(11): 22-23.
- [4] 生态环境部. HJ 168-2020. 环境监测分析方法标准制订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.
- [5] 环境保护部. HJ 670-2013. 水质磷酸盐和总磷的测定连续流动——钼酸铵分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [6] 环境保护部. HJ 484-2009. 水质氰化物的测定容量法和分光光度法(异烟酸-巴比妥酸分光光度法) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [7] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2010.