

## 连续流动分析(CFA)测定水中挥发性酚和氰化物

臧道德 王 近

(上海市供水调度监测中心 上海 200002)

**摘要** 水中挥发性酚和氰化物的检验方法在《生活饮用水卫生标准检验法》(GB-5750-85)作了规定,这些方法操作均比较烦琐,水样需经蒸馏、富集处理,耗费较高的人工、试剂和时间。作者用连续流动分析法(CFA)测定水中挥发性酚和氰化物做了初步探讨和实验。结果表明连续流动分析法在灵敏度、稳定性和回收率方面都达到测定要求,在分析速度、消耗人工、时间等要大大优于常规检验法,可以替代常规标准方法用于水中挥发性酚和氰化物的测定。

**关键词** 连续流动分析 挥发性酚 氰化物 水分析

## Determination of Volatile Phenols and Cyanide in Water with CFA

Zang Daode Wang Jin

(Shanghai Water Supply Dispatching and Water Quality Monitoring Center Shanghai 200002)

**Abstract** During determination of volatile phenols and Cyanide with conventional methods water samples must be preliminarily treated by distillation and condensation and thus are tedious and troublesome not only, but also costly and time-consuming. In this paper, determination of volatile phenols and cyanide by CFA was carried out and results obtained proved that the sensitivity, stability and recovery complied with the requirement of water analysis and may be used as substituents for conventional standard methods.

**Keywords** continuous flow analysis(CFA) volatile phenols cyanide water analysis

### 前 言

我国“生活饮用水卫生标准”,规定生活饮用水中挥发性酚含量不得超过 $0.002\text{mg/L}$ ,氰化物含量不得超过 $0.05\text{mg/L}$ 。

通常测定水中挥发性酚和氰化物是依据国标“生活饮用水卫生标准检验法”(GB-5750-85)中规定的方法,其中挥发性酚是4-氨基替比林分光光度法;氰化物测定方法有3种:异烟酸-吡唑酮分光光度法、吡啶-巴比妥酸分光光度法、异烟酸-巴比妥酸分光光度法。这些方法测定水中挥发性酚和氰化物时,水样都需经蒸馏、富集处理过程,尤其是测定挥发性酚要经二次蒸馏,才能得到满意的回收率。因此,要耗费较多的人工和时间,特别是在分析大批量水样时,这个缺点尤为明显,且试剂多为有毒或有恶臭的有机物,试剂消耗量大,有可能对环境造成危害。

连续流动分析(CFA)具有在线蒸馏功能,它有分析速度快,试剂消耗少,自动化程度高的优点,避

免了标准分析方法的测定结果与分析者个人的技术水平高低和工作态度的优劣所带来的人为误差。CFA分析结果的准确性、精密度和回收率较标准方法有了很大的提高。现代化的连续流动分析仪配备了计算机和相应的专用软件系统,使分析过程更为简单,操作更容易,并具有自动数据处理能力,使分析结果一目了然。基于上述原因,连续流动分析方法在饮用水及原水的水质分析方面得到越来越广泛的应用。美国公共卫生协会、自来水厂协会、水污染控制联合会联合编辑委员会出版的“水和废水标准检验法”(Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater)已将其列为标准通用方法。另外CFA方法还得到USEPA和ISO等组织的认可。本文就连续流动分析测定上海地区自来水及其原水(长江、黄浦江)中挥发性酚和氰化物进行了初步探索,并取得了比较理想的结果。

### 1 实 验

#### 1.1 仪器

a. EVOLUTION - II 连续流动自动分析仪(法国 ALLIANCE 公司),具备压盖式蠕动泵,固定波长滤色片。

b. 104 位自动进样器(法国 ALLIANCE 公司)

c. 计算机(带专用工作软件)

## 1.2 试剂:

### 1.2.1 挥发性酚

a. 铁氰化钾溶液:铁氰化钾 1g + 硼酸 3.1g + 氯化钾 3.8g + 氢氧化钠(1mol/L)44mL + Brij35(表面活性剂,由法国 ALLIANCE 公司提供)0.5 mL 加水溶解稀至 1L; b. 4-氨基安替比林溶液(0.1%); c. 蒸馏试剂(磷酸 10%); d. 氮气(99.99%); e. 标准贮备液:1000mg/L(国家标物中心);标准工作液:将 1000mg/L 标准贮备液用纯水稀释至 1 $\mu$ g/mL,再配制标准系列。

### 1.2.2 氰化物

a. 消化和蒸馏试剂:250mL 磷酸(85%) + 50mL 次亚磷酸(50%)加水至 1 升; b. 缓冲液(pH 5.2):磷酸二氢钾 13.6g + 磷酸二氢钠 0.28g 加水至 1 升; c. 氯胺 T 溶液(0.4%); d. 巴比妥酸-吡啶溶液:巴比妥酸 15g + 吡啶 75mL + 盐酸 15mL 加水至 1 升。 e. 氮气(99.99%); f. 标准贮备液:88mg/L(国家标物中心);标准工作液:将标准贮备液用纯水稀释到 0.88 $\mu$ g/mL,再配制标准系列。

## 1.3 实验条件

氮气流量:45~50mL/min;蒸馏温度:挥发性酚为 160 $^{\circ}$ C,氰化物为 140 $^{\circ}$ C;检测波长:挥发性酚为 510nm,氰化物为 570nm;检测速度:挥发性酚为 30 个/小时,氰化物为 40 个/小时;检测范围:挥发性酚为 2~100 $\mu$ g/L,10~500 $\mu$ g/L,氰化物为 5~300 $\mu$ g/L;进样比:纯水:样品=1:1。

## 1.4 实验步骤

打开主机和自动进样器的电源开关,启动蠕动泵,接上氮气管道调节流量 45~50mL/min,接通紫外灯电源。在纯水条件下运行 30 分钟,待加热池温度到达预定温度,基线稳定后,将试剂管插入相应的试剂瓶中,运行至基线平衡,必要时调整增益和零点。清洁样品可直接装入自动进样器样品座中,原水等混浊样品须先经离心或滤膜(0.45 $\mu$ m)过滤后,再测定。开启计算机,进入专用软件系统,设定仪器运行参数、标准系列数量和浓度,完成后启动自动分析程序,仪器自动进行取样、蒸馏、显色、测定、数据

处理和打印结果。

## 2 结果和讨论

### 2.1 精密度

同一样品连续进样分析 7 次,根据结果计算其标准偏差。见表 1

表 1 同一样品七次分析的结果

酚	测定次数	1	2	3	4	5	6	7
	测定结果( $\mu$ g/L)	28	27	27	28	28	27	27
	相对标准偏差	1.9%						
氰	测定次数	1	2	3	4	5	6	7
	测定结果( $\mu$ g/L)	74	73	73	72	73	71	70
	相对标准偏差	1.9%						

从表 1 中可以看出,连续流动分析的连续操作的精密度相当好,相对标准偏差都在规定范围内。

### 2.2 稳定性

仪器连续运行中,在 8 小时内每隔 2 小时测定 2 个平行样,共测 3 次,结果见表 2。

表 2 平行样测定结果

酚	测定次数	1	2	3
	测定结果( $\mu$ g/L)	47 47	49 50	48 49
	相对标准偏差	2.5%		
氰	测定次数	1	2	3
	测定结果( $\mu$ g/L)	52 47	47 47	52 47
	相对标准偏差	5.3%		

表 2 中的数据表明在一定时间内仪器连续运行的稳定性基本达到分析的要求,无大的漂移。

### 2.3 回收率

在随机采取的自来水样品中,加标准样品 50 $\mu$ g/L,同时测定自来水本底浓度。测定结果见表 3

表 3 随机采样测定结果

酚	测定次数	1	2	3
	自来水( $\mu$ g/L)	1	1	2
	自来水加标( $\mu$ g/L)	49	49	49
	平均回收率	95.3%		
氰	测定次数	1	2	3
	自来水( $\mu$ g/L)	6	3	6
	自来水加标( $\mu$ g/L)	54	52	56
	平均回收率	98%		

(下转第 40 页)

饮用水类处理量可扩大 15~20 倍,生活用水类处理量可扩大 20~35 倍。杀菌后的水质均达到国家饮用水标准及上海市卫生防疫站检测标准。

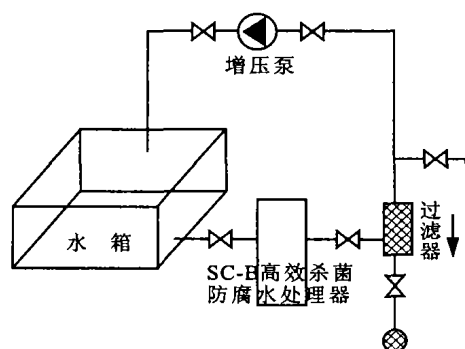


图1 屋顶水箱供水出口处的消毒装置

作者简介:冯玮,女,1969 年出生,同济大学建筑设计研究室工程师。

(上接第 37 页)

回收率一般要求在 95%~105% 之间,结果表明挥发性酚和氰化物在自来水中的回收率达到规定的要求。

#### 2.4 常规标准法和连续流动分析法检测结果比较

为了证实连续流动分析能否取代标准方法检测水中挥发性酚和氰化物,进行了 4 组对比试验,样品是在一段时间内随机采集自来水和原水,见表 4。

表 4 常规分析与连续流动分析结果比较

次数	样品	挥发性酚		氰化物	
		常规法	连续流动分析法	常规法	连续流动分析法
1	1	<0.002	<0.002	0.015	0.017
	2	0.003	0.004	0.002	<0.002
	3	0.003	0.002	0.002	0.002
2	1	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	2	<0.002	0.002	0.020	0.021
	3	0.015	0.013	0.005	0.004
	4	0.007	0.006	0.002	<0.002
3	1	0.002	0.003	0.031	0.029
	2	0.010	0.009	0.004	0.004
	3	0.004	0.004	0.002	0.002
	4	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
4	1	0.004	0.003	<0.002	<0.002
	2	0.026	0.023	0.014	0.013
	3	0.002	<0.002	0.002	<0.002

对比试验的结果表明连续流动分析方法和标准方法基本上相同。

第一作者简介:臧道德,男,1951 年出生。华东师范大学化学系毕业。工程师,从事水质分析工作

3.2 对生活给水管网系统也应定期清洗,以防细菌孳生。

#### 4 小结

综上所述,要完全杜绝住宅生活用水的二次污染,须从水池、水箱的设置,管线系统的设置,消毒装置的补充设置等几个方面考虑,严格控制,以提高居民的生活品质,保护身体健康,及生命安全。

#### 参考文献

- 1 GBJ15-88《建筑给水排水设计规范》
- 2 GB17051-1997《二次供水设施卫生规范》
- 3 朱大维 郑立文 仇恒启等.《储水设备在工程中的应用剖析》《给水排水》2001. 27(12)
- 4 杨琦.《住宅生活消防共用给水系统中的问题》《给水排水》2001. 27(7)

#### 2.5 结论

实验结果说明连续流动分析方法测定水中挥发性酚和氰化物具有分析速度快,节省试剂和人工,样品用量少(1~2mL),操作简便,精密度和稳定性基本符合分析要求,减少了人为因素的影响,显著地提高了分析质量,保证了分析结果的可靠性。与常规法相比具有明显的优势。

连续流动分析水中挥发性酚目前还存在灵敏度不能完全达到《生活饮用水卫生标准》(GB-5749-85)规定的指标(0.002mg/L),该仪器的最低检测浓度也是 0.002mg/L。自来水中挥发性酚的含量一般不超过规定指标,如果检测水样浓度在规定指标附近,就可能引起较大的误差,需进一步研究提高灵敏度。检测氰化物所用的试剂中含有较多的吡啶,其有强烈恶臭和毒性,影响环境,且该试剂保存时间很短,需当日配制。《生活饮用水卫生标准检验法》中已有用异烟酸代替吡啶的人工方法,用在连续流动分析上尚有待于进一步试验。

#### 参考文献

- 1 李永生等.分析化学译刊.1986.11-12(3)P4-7
- 2 生活饮用水标准检验法方法注解.重庆大学出版社.1993
- 3 Standard Methods for the Examination of water and wastewater 19th edition, 1991, P404-406
- 4 Cyanide Total Method 335.3. EPA Methods for Chemical Analysis of water and wastes.