

王 晖,梁 柱,蔡 烨,等. 间隔流动分析法测定水中高锰酸盐指数试验[J]. 江苏农业科学,2013,41(12):394-395.

间隔流动分析法测定水中高锰酸盐指数试验

王 晖¹, 梁 柱², 蔡 烨², 蒋宝南¹, 谭丽春³

(1. 苏州农业职业技术学院生态环境系, 江苏苏州 215008; 2. 江苏省苏州市环境监测站, 江苏苏州 215008;

3. 苏州农业职业技术学院组织人事处, 江苏苏州 215008)

摘要:对水质高锰酸盐指数 SKALAR 间隔流动分析法进行方法验证。结果表明,该方法线性相关系数为 0.999 6 ~ 0.999 9;加标回收率为 92.5% 和 102.5%;采用线性浓度范围的最高浓度梯度 0.3 倍浓度和 0.8 倍浓度为样品进行 6 次重复测定,标准偏差分别为 0.112、0.109 mg/L,相对标准偏差值分别为 3.9% 和 1.4%;检出限为 0.16 mg/L,测定范围在 0.5 ~ 10.0 mg/L。间隔流动分析法与国标方法在准确度和精密度上均无显著性差异。

关键词:SKALAR 间隔流动分析仪;线性关系;标准偏差;准确度;精密度

中图分类号:X832 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2013)12-0394-02

随着经济发展和生活水平的提高,人们环保意识逐渐增强,国家和地方都不断制定出更加严格的环境污染物控制标准,使得环境监测的任务日益繁重,要求越来越高,因此,手工操作的传统化学分析方法在速度和准确性等方面都渐渐适应不了形势发展的需要,自动化检测已成为监测技术发展的大趋势。间隔流动分析在国外已广泛应用于环境监测、医药、工业在线分析等领域,可以用于水质中氰化物^[1-2]、氨氮^[3]、挥发酚^[4]、正磷酸盐、总磷、硝酸盐/亚硝酸盐、总氮、阴离子表面活性剂、甲醛、氯化物、溴化物、氟化物、钾、钠、硼、镁、铁、铬、硫酸盐、硫化物、硅酸盐、硬度、碱度、色度等常规项目的检测。国内在这方面的研究应用发展较迟,21 世纪初期,国内个别发展较快省市的环境监测部门,以及个别高校引进了国外进口大型流动分析仪,对流动分析的研究应用也随之展开。

已有研究者提出利用间隔流动分析仪测定水中挥发酚的含量^[5-8];罗若荣等利用 SKALAR 间隔流动分析仪测定水中碘含量^[9];吕清等对间隔流动分析法测定水中硫化物做了相关研究^[10-11];方青松等利用间隔流动分析法测定水样中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量^[12]。以上研究均对方法的灵敏度、检出限、重现性及准确性进行了实测或验证,证明间隔流动分析方法具有随机误差小、精密度好、方法灵敏度高、准确性好、操作简单、分析时间短、化学试剂用量少、样品用量少等优点,在检测过程中更具优越性、实用性。迄今,利用流动分析技术测定高锰酸盐指数的相关研究和报道只局限于注射流动分析,如何利用间隔流动分析测定地表水中的高锰酸盐指数,有待进一步研究和开发。

本研究选用荷兰 SKALAR 公司 SAN + 水质间隔式流动分析仪,对水质高锰酸盐指数进行监测,研究水质高锰酸盐指数 SKALAR 间隔流动分析法的准确度、精密度、线性相关性、检出限和测定线,同时还将其与国标方法相对比,旨在为该方法的推广提供参考。

1 材料与方法

1.1 方法原理

水样和酸性高锰酸钾溶液混匀,加热到 100 ℃,消解后在波长 520 nm 处测量吸光度。

1.2 适用范围

用于测定地表水和废水的高锰酸盐指数,测定范围是 0.5 ~ 10 mg/L 的高锰酸钾,检出限为 0.2 mg/L。

1.3 仪器设备

(1)连续流动分析仪,包括自动进样器、蠕动泵、分析模块、检测器、数据处理系统;(2)天平:分析级,可以准确称量的质量是 0.000 1 g;(3)玻璃器皿:A 级容量瓶和移液管等。

1.4 试剂

(1)COD_{Mn} 标准溶液:GBW(E)080274;(2)高锰酸钾储备液:称取 3.16 g 高锰酸钾溶于 1 L 水中,在棕色瓶中稳定 1 个月后使用;(3)硫酸溶液:量取 224 mL 硫酸溶于 1 L 水中;(4)酸性高锰酸钾使用液:量取 16 mL 高锰酸钾储备液溶于 700 mL 水中,加入 74.4 mL 硫酸溶液,定容至 1 L。

2 结果与分析

2.1 线性关系验证^[13]

采用 COD_{Mn} 标准溶液配制浓度梯度为 0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mg/L 系列溶液,进行重复 5 d 的测定,并对测定值和仪器响应值进行线性回归和相关性分析,结果表明,其相关系数在 0.999 6 ~ 0.999 9,线性相关性很好。

2.2 方法准确性验证^[13]

2.2.1 通过测定国家有证标样进行验证 采用间隔流动分析法对标准样品进行重复 6 次测定,其值均落在保证值范围内,且 6 次测定值平行性良好,标准偏差和相对标准偏差分别为 0.087 和 3.9%。该方法测定有效,且准确度良好。

2.2.2 通过测定样品加标回收率进行验证 取随机河水水样为 1 号样品,随机湖水水样为 2 号样品,分别进行 6 次平行测定,并在 1 号和 2 号水样的第 5 个平行样中加入标准物质,测定其加标回收率。测定结果表明,本次对实际水样的测定值平行性良好,加标回收率分别为 92.5% 和 102.5%,测定准

收稿日期:2013-04-13

作者简介:王 晖(1979—),女,硕士,讲师,主要从事环境监测研究。

E-mail:55278687@qq.com。

确度良好。

2.3 方法精密度验证^[14]

采用线性浓度范围的最高浓度梯度 0.3 倍浓度和 0.8 倍浓度为样品,进行 6 次重复测定,每次每个浓度做 2 个平行,分别计算 2 个浓度测定值的标准偏差和相对标准偏差,进行方法精密度验证。结果表明,最高浓度梯度的 0.3 倍浓度样品测定值的标准偏差和相对标准偏差值分别为 0.112 mg/L 和 3.9%;最高浓度梯度的 0.8 倍浓度样品测定值的标准偏差和相对标准偏差值分别为 0.109 mg/L 和 1.4%,表明该方

法精密度良好。

2.4 方法灵敏度测定

通过对 COD_{mn} 标准系列进行重复 5 d 的测定,结果显示,该方法直线回归方程中 *k* 值在 801.42 ~ 838.78 之间,*k* 值相对比较大,证明方法灵敏度很好。

2.5 方法检测限和测定线的测定

通过测定并对结果进行计算得到,该方法的检出限为 0.16 mg/L,测定上限为 10.0 mg/L,下限为 0.5 mg/L。具体测定结果见表 1。

表 1 方法检测限测定(光度法)

测定结果(mg/L)								相对标准差 (%)	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)	测定上限 (mg/L)
I	II	III	IV	V	VI	VII	平均值				
1.12	0.97	1.01	1.06	0.99	1.00	1.04	1.03	5.0	0.16	0.50	10.0

注:样浓度为 1.00 mg/L;最低检出限的测定方法采用估计检出限的 3 ~ 5 倍浓度为样品,重复测定并计算检测限,计算公式为:
 $L = S \times t(n - 1, 0.99)$,其中 *S* 为标准偏差, $t(n - 1, 0.99)$ 为置信度为 99%、自由度为 *n* - 1 时的 *t* 值[本试验中, $t(6, 0.99) = 3.143$],*n* 为重复分析的样品数^[13]。

2.6 SKALAR 间隔流动分析法与国标方法对比

用高锰酸盐指数的国标法和间隔流动分析法分别对自配水样进行重复测定,测定值分别进行统计学检验和 *t* 检验,结

果(表 2)表明,2 种方法在精密度和准确度上均无显著性差异。

表 2 skalar 间隔流动分析法与国标方法测定结果比较

测定方法	自配 10.0 mg/L 标准溶液测定值(mg/L)						平均值	标准偏差	方差
	I	II	III	IV	V	VI			
国标法	9.80	9.88	9.93	9.93	9.86	9.85	9.88	0.053	0.002 8
间隔流动分析法	9.91	9.83	9.92	9.87	9.85	9.88	9.87	0.030	0.000 9

3 结论

水质高锰酸盐指数 SKALAR 间隔流动分析法的线性相关性良好,准确度和精密度能满足要求,且与国标法在准确度和灵敏度之间均无显著性差异。由于间隔流动分析法化学试剂用量少、分析速度快、自动化程度高等特点,更能适应日益繁重的环境监测任务,具有更广阔的应用前景。

参考文献:

[1]康 妍,张 镭,李 靖. 间隔流动分析仪测定白酒中的氰化物[J]. 酿酒,2006,33(2):45-46.
[2]吕 清,葛 明,秦宏兵,等. 间隔流动分析仪测定水和废水中的总氰化物[J]. 污染防治技术,2004,2(2):50-53.
[3]肖 文. 间隔式流动分析仪测定水质中氨氮的测量不确定度[J]. 计量与测试技术,2003,30(1):35-37.
[4]朱云洁. 间隔流动化学分析测定水中挥发酚类的分析方法[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(5):554-555.
[5]葛 明,吕 清,秦宏兵,等. 间隔流动分析仪测定水中的挥发酚

[J]. 污染防治技术,2008,4(4):103-105.
[6]王 萍,陈 怡,阎 英,等. 间隔流动分析法测定水中挥发酚[J]. 广州化工,2007,35(2):45-46.
[7]罗若荣,张红宇,邓辉萍. 间隔流动注射分析技术测定水中酚的实验研究[J]. 现代预防医学,2004,31(3):450-451.
[8]徐 荣,陆燕宁. 间隔流动注射法测定水中挥发酚方法概述[J]. 江苏环境科技,2007,20(增刊):76-77.
[9]罗若荣,林 凯,何 彩,等. 间隔流动分析技术检测水中碘的实验研究[J]. 现代预防医学,2007,34(24):4718-4719.
[10]吕 清,葛 明,秦宏兵,等. 间隔流动分析仪测定水中的硫化物[J]. 苏州科技学院学报:工程技术版,2003,16(4):20-23.
[11]王慧丽. 流动分析法测定水中硫化物[J]. 福建分析测试,2007,16(2):92-94.
[12]方青松. 水样中 NO₃⁻ - N 的间隔流动分析法[J]. 海峡科学,2008(7):21-24.
[13]国家环保局. 环境监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1983:121-151.
[14]国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 3 版. 北京:中国环境科学出版社,1994:232-233.