

水环境监测中挥发酚监测必要性与方法研究

张 静 李雅妍 莽丽琴 (新余钢铁集团有限公司, 江西 新余 338001)

摘 要: 在明确挥发酚监测在水环境监测的必要性基础上, 以《SL/T 788.2-2019》第2部分水质挥发酚的测定为依据展开实验验证, 选取当地地下水、地上水为样品组织实验, 采用连续流动分析仪对水质挥发酚监测指标进行确认评价, 该次实验测试结果符合挥发酚监测标准, 且未发现异常值, 测试结果精准, 最终确定水质挥发酚监测方法具有较高应用价值。

关键词: 水环境监测; 挥发酚; 必要性

0 引言

新时代社会建设期间出现了水环境污染问题, 在可持续发展战略指导下, 人们愈发重视水环境监测工作, 挥发酚对水环境能够产生污染效果, 危害人体健康, 因此需加强对挥发酚的监测工作。按照标准规定, 若调整更新水质挥发酚监测方法, 水环境监测中心需进行方法验证, 判断监测中心是否能够良好开展挥发酚监测实验, 故开展本次实验予以验证。

1 挥发酚监测在水环境监测的必要性

近年来水环境治理工作持续推进, 但水环境污染问题同样继续发生, 其中酚类物质对于水环境的危害极大, 若水环境中酚类物质含量过大, 则会危害水环境原有生物, 且对人体健康产生威胁, 因此为保障水环境治理工作, 需尽可能降低酚类物质含量。酚类物质监测在水环境监测工作中占据重要地位, 且是水环境治理工作的依据, 应采用酚类物质监测方法了解特定水环境内酚类物质含量。根据酚类物质特性可分为不挥发酚、挥发酚, 以沸点 230℃ 为界限, 超过则为不挥发酚, 低于则为挥发酚。相较于不挥发酚, 挥发酚的毒性更大, 若人体摄入超量则会引发中毒, 长期饮用经挥发酚污染的水资源, 会导致人体出现贫血、头晕症状, 严重时则表现为神经系统紊乱^[1]。除危害人体健康外, 挥发酚可造成水生物大规模死亡现象, 同时若运用经挥发酚污染的水资源灌溉农作物, 则引发农作物死亡问题。由此可见, 挥发酚监测对于水环境监测是极为必要的。

2 挥发酚监测实验方法

2.1 实验思路

该次挥发酚监测实验的主要目的在于了解某水环境监测中心是否能够运用标准监测方法组织实验, 在连续流动分析仪帮助下监测挥发酚。在实验期间, 在准备好仪器的基础上, 需按照标准方法制备试剂, 准备好标准挥发酚使用液, 并吸取适量, 上机测定挥发酚浓度, 得出标准曲线。于当地采集地下水、地表水作为样品, 将标准挥发酚使用液加入到样品中, 在此基础上测定样品回收率, 同时测定空白溶液, 用于分析挥发酚监测结果

稳定性。以曲线浓度点为依据得出一次线性回归方程, 根据回归方程检测相关性系数。根据两份样品回收率结果及不同浓度标准物质计算该次实验监测准确度及精密程度, 检查测定值指数(相对误差、相对标准偏差、回收率)是否符合标准规定, 同时按照《SL 219-2013 水环境监测规范》要求计算检出限, 检出限低于 0.001mg/L 即符合标准^[2]。

2.2 仪器试剂

该次挥发酚监测实验所使用的连续流动分析仪规格为 SAN++ 型, 实验期间为保障测试结果准确性, 需待标准液及样品进入稳态后方可测定浓度。在挥发酚监测实验中, 需准备纯水、蒸馏试剂、4-氨基安替比林溶液、铁氰化钾溶液, 试剂配置方法如下:

①纯水。采用二级纯水;

②蒸馏试剂, 选取浓度为 1.69g/mL 的磷酸, 共 80mL, 取纯水 100mL, 将磷酸融入纯水内, 待融合完毕的溶液冷却后, 将其转移至容量瓶(500mL)内, 运用纯水定容, 并将溶液混匀即可;

③4-氨基安替比林溶液。将 4-氨基安替比林(0.10g)于纯水中溶解, 并将溶解后的溶液转移至容量瓶(100mL)内, 取 Brij-35 溶液 1mL, 纯水定容后将其混匀, 置于 4℃ 避光环境下进行保存;

④铁氰化钾溶液。取铁氰化钾、硼酸、氯化钾分别 0.20g、0.30g、0.50g, 将其融入纯水(80mL)内, 运用 NaOH 溶液将 pH 值调节至 10, 纯水定容后运用深色瓶进行存储。运用连续流动分析仪将蒸馏试剂与样品进行混合, 被气泡隔开后将其蒸馏, 将蒸馏后的挥发酚与 4-氨基安替比林溶液、铁氰化钾溶液进行反应, 获得红色复合物, 于 505nm 处测定信号值^[3]。

2.3 制备样品

①标准物质 1。从安瓿瓶内取出标准物质 10.0mL, 运用移液管将其转移至容量瓶(1000mL)内, 经纯水稀释后充分混匀, 浓度处于 0.07~0.08mg/L 范围内;

②标准物质 2。按照上述标准物质 1 的配置步骤进行操作, 最后将标准物质转移至容量瓶(500m)内, 使

浓度处于 0.145~0.165mg/L 范围内;

③浓度为 100mg/L 挥发酚储备液。从当地水利部处购买;

④浓度为 1.00mg/L 的标准挥发酚使用液。取挥发酚储备液 1.00mL, 纯水定容至 100mL, 获得 1.00mg/L 浓度的标准挥发酚使用液;

⑤样品。地表水、地下水样品为当地水样, 样品准备完毕后, 取地表水、地下水样品各 100mL, 将标准挥发酚使用液 (1mg/L) 加入到地表水、地下水样品中;

⑥空白样品。于纯水内添加标准挥发酚使用液, 将其视为空白样品。

2.4 绘制标准曲线

准备好浓度为 1.00mg/L 的标准挥发酚使用液后, 按照标准规定分别取 0、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00、10.00、15.00、20.00mL, 十份标准挥发酚使用液均定容至 100mL, 获得相对应的十个浓度点 (0、0.002、0.005、0.010、0.020、0.040、0.080、0.100、0.150、0.200mg/L), 以此为依据绘制标准曲线, 并测定信号值, 结果如表 1 所示^[4]。

表 1 测定结果

序号	浓度点(X)/(mg/L)	信号值(Y)
1	0	-0.0005
2	0.002	0.0000
3	0.005	0.0007
4	0.010	0.0016
5	0.020	0.0037
6	0.040	0.0087
7	0.080	0.0177
8	0.100	0.0228
9	0.150	0.0343
10	0.200	0.0460

对表 1 数据进行计算, 得出线性回归方程 ($Y=0.232867X-0.000628$), 其中截距、斜率、相关系数分别为 -0.000628、0.232867、0.9999, 由此可见, 挥发酚曲线相关系数符合标准, 实验操作人员能够按照标准要求, 运用连续流动分析仪监测挥发酚含量, 测试结果准确可靠。

2.5 评价分析

2.5.1 标准物质

标准物质 1 浓度处于 0.075~0.077mg/L 范围内, 浓度

均值 0.076mg/L, 该浓度测定结果处于标准范围内, 同时计算后发现, 标准偏差、相对标准偏差分别为 0.000699、0.92%, 相对误差处于 -0.66%~1.99% 范围内。具体结果为表 2 所示。

表 2 标准物质 1 (0.0755mg/L) 测试结果

序号	结果 / (mg/L)	均值 / (mg/L)	标准偏差 / (mg/L)	相对标准偏差	相对误差
1	0.076	0.076	0.000699	0.92%	0.66%
2	0.075				-0.66%
3	0.076				0.66%
4	0.076				0.66%
5	0.077				1.99%
6	0.077				1.99%
7	0.076				0.66%
8	0.077				1.99%
9	0.077				1.99%
10	0.077				1.99%

表 3 标准物质 2 (0.151mg/L) 测试结果

序号	结果 / (mg/L)	均值 / (mg/L)	标准偏差 / (mg/L)	相对标准偏差	相对误差
1	0.153	0.153	0.000675	0.44%	1.32%
2	0.151				0.00%
3	0.153				1.32%
4	0.153				1.32%
5	0.153				1.32%
6	0.153				1.32%
7	0.152				0.66%
8	0.153				1.32%
9	0.153				1.32%
10	0.153				1.32%

对标准物质 2 浓度进行测定, 其结果处于 0.151~0.153mg/L 范围内, 浓度均值 0.153mg/L, 该浓度测定结果处于标准范围内, 同时计算后发现, 标准偏差、

相对标准偏差分别为 0.000675、0.44%，相对误差处于 0%~1.32% 范围内。具体结果为表 2 所示。

根据表 2、表 3 数据可知，挥发酚监测实验标准物质数据均符合标准，其均值、标准偏差、相对标准偏差、相对误差的测试数据良好，均符合规定，意味着水环境监测中心能够良好应用标准测定方法进行挥发酚监测实验，且连续流动分析仪性能可靠，符合挥发酚监测标准。

2.5.2 回收率

按照式 (1) 计算回收率。

$$P = \frac{C_2 \times V_2 - C_1 \times V_1}{C \times V} \times 100\% \quad (1)$$

式 (1) 中：

P 为回收率；

C、V 分别代表标准使用液加入的浓度与浓度；

C₁、C₂ 分别代表标准使用液加入前、加入后的浓度；

V₁、V₂ 分别代表标准使用液加入前、加入后的体积

[5]。

地表水回收率测定结果如表 4 所示，发现回收率 P 处于 91.9%~102% 范围内。

表 4 地表水回收率测定结果

序号	名称	结果 / (mg/L)	回收率 P
1	地表水	0.010	-
2	标准使用液 + 地表水	0.020	102%
3	标准使用液 + 地表水	0.019	91.9%
4	标准使用液 + 地表水	0.020	102%
5	标准使用液 + 地表水	0.020	102%
6	标准使用液 + 地表水	0.020	102%
7	标准使用液 + 地表水	0.020	102%

地表水回收率测定结果如表 5 所示，回收率 P 处于 91.6%~102% 范围内。

表 5 地表水回收率测定结果

序号	名称	结果 / (mg/L)	回收率 P
1	地下水	0.007	-
2	标准使用液 + 地下水	0.016	91.6%
3	标准使用液 + 地下水	0.016	91.6%
4	标准使用液 + 地下水	0.016	91.6%
5	标准使用液 + 地下水	0.017	102%

6	标准使用液 + 地下水	0.016	91.6%
7	标准使用液 + 地下水	0.017	102%

经验证，发现地下水、地表水样品加入标准使用液后的回收率符合标准要求，连续流动分析仪验证稳定性较高，总体测定结果精准度符合要求。

2.5.3 检出限

按照标准规范计算方法检出限，公式如下：

$$MDL = 2\sqrt{t_f S_{wb}} \quad (2)$$

$$f = m(n-1) \quad (3)$$

式 (2)、(3) 中：

MDL 为方法检出限；

t_f 为 0.05 显著水平，f 自由度时的 t 值；

S_{wb} 为空白测定标准差；

f、m、n 分别代表批内自由度、批数、每批个数^[6]。

在现行标准规定中，指出挥发酚监测方法检出限是检测下限的三倍，在该次挥发酚监测实验中，仪器检出限、检测下限分别为 0.001mg/L、0.003mg/L，符合挥发酚监测方法标准，此时仪器检测下限低于标准数值，能够保障挥发酚监测精度，证明连续流动分析仪综合性能稳定，可良好支撑挥发酚监测实验，且挥发酚监测实验人员具备了规范化操作的能力，该水环境监测中心可采用最新监测方法监测挥发酚。

4 结束语

综上所述，挥发酚监测是水环境监测必不可少的一部分，具有较强必要性，为验证监测中心是否可按照标准方法组织挥发酚监测实验而组织了相应的实验活动，最终验证挥发酚测试中的精密度、测定下限、准确度、检出限等指标均满足标准要求，达到预期，即挥发酚监测方法应用期间无需进行优化，水环境监测中心已具备标准方法监测挥发酚的能力。

参考文献：

- [1] 胡艳,熊静,黄福硕.流动注射分析仪同时分析挥发酚、氯化物和硫化物[J].低碳世界,2021,11(10):30-31.
- [2] 冉莲莲,何红英.地表水中挥发酚、总磷等项目其浓度随时间变化的探究[J].中国资源综合利用,2021,39(07):21-23.
- [3] 李平.水中挥发酚测定现状及影响因素分析[J].节能与环保,2021(07):41-42.
- [4] 余新林,徐波.AA3连续流动注射仪测定水中挥发酚的不确定度评定[J].广州化工,2021,49(04):88-90.
- [5] 何晓燕.水环境监测化验室废液的处理方法分析[J].中国资源综合利用,2018,36(05):129-131.
- [6] 车淑红,秦伟.水中挥发酚测定方法比对实验[J].水利技术监督,2016,24(01):4-6.