

提高 LACHAT 流动注射仪测定挥发酚分析效率的探讨

施新锋,袁斌伟,赵冬
(无锡市环境监测中心站,江苏 无锡 214023)

摘要:流动注射分析已广泛应用于农业、工业、环境科学和临床检测等多种领域。但对于反应复杂的项目,其单位分析时间较长,造成批量分析时间过长,效率低下。以挥发酚项目分析为例进行探索试验,将 LACHAT QuikChem 8000 流动注射仪的周期时间由原来设置的 400 s 修改为 200 s,方法的精密度、准确度、检出限无显著性差异,大幅度缩短分析时间,提高工作效率。
关键词:流动注射分析;挥发酚;分析时间
中图分类号: X830.2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1674-6732(2010)02-0025-02

Improvement of Efficiency of Measuring Volatile Phenols Using the LACHAT Flow Injection

SHI Xin-feng, YUAN Bin-wei, ZHAO Dong
(Wuxi Environmental Monitoring Central Station, Wuxi, Jiangsu 214023, China)

ABSTRACT: Flow Injection Analysis has been widely applied to agriculture, industry, environmental science and clinical detection. Nevertheless, the analysis time of Flow Injection Analysis for samples with complex reaction is too long, which causes low efficiency of detection. In that case, a new method was developed to explore the detection of volatile phenols using LACHAT QuikChem 8000 flow injection. The analysis time was shorten from 400s to 200s, and the precision, accuracy and limit of detection were no significant difference.
KEY WORDS: flow injection analysis; volatile phenols; analysis time

流动注射分析是近年来发展起来的一种分析技术,由于其样品分析全自动、灵敏度高及准确度高等优点,目前已广泛应用于我国的农业、工业、环境科学和临床检测等多种领域^[1]。在环境监测领域,由于流动注射分析中每一个样品必须按照顺序分别进行每一步反应,以挥发酚项目为例,需要经过蒸馏、气液分离等步骤,将待测的酚蒸气分离出来,冷凝和除气后进入反应模板与试剂反应比色,对于批量分析较耗时间^[2]。笔者通过流动注射测定挥发酚项目的分析试验,介绍一点缩短分析时间、提高分析效率的经验。

1 试验

1.1 仪器和试剂

1.1.1 仪器

试验所用仪器为美国 LACHAT 公司的 QC8000 型流动注射分析仪和在线蒸馏挥发酚分析模板。方法号 10-210-003-A,周期时间为 425 s。

1.1.2 试剂

4-氨基安替比林显色剂:溶解 0.5 g 4-氨基安替比林于 500 mL 无酚水中;铁氰化钾缓冲溶液:溶解 2.0 g 铁氰化钾、3.1 g 硼酸和 3.75 g KCl 于

1 000 mL 去离子水中;磷酸蒸馏试剂:75 mL 浓磷酸定容于 500 mL 无酚去离子水中。

1.2 试验方法

1.2.1 流动注射测定挥发酚的反应原理

流动注射测定挥发酚时,样品被带入连续流动的载液流,与磷酸混合,经过在线蒸馏后,包含挥发酚物质的馏出物与 4-氨基安替比林及铁氰化钾混合,馏出物中的酚被铁氰化钾氧化,生成的醌物质与 4-氨基安替比林反应,形成黄色的浓缩物,在 500 nm 处比色测定。

1.2.2 时间参数的设置

由 LACHAT 公司提供的时间参数设置(表 1 中“初始设置”)可知,对于每一个样品所花费的周期时间需要 425 s(约 7 min),因此,对于批量分析所需时间较多,效率较低。

1.2.3 试验

(1) 周期时间的优化

周期时间是指分析一个样品所需的时间,遵循的原则是:周期时间 ≥ 进样时间 + 清洗时间,同时

收稿日期:2009-08-28; 修订日期:2009-10-13
作者简介:施新锋(1977—),男,工程师,本科,从事环境监测工作。

周期时间 $\geq$ 装载周期+注入周期。由表1可知,进样时间+周期时间=249 s,装载周期+注入周期=280 s,这两个时间都比周期时间小很多,因此首先考虑直接在设置中设定周期时间为280 s,经过试验证实,该设定不会对样品分析产生影响。

(2) 六道阀调节

在此基础上通过分析六通阀的原理继续缩短周期时间。在一个样品分析周期(280 s)中,140 s为样品注入的时间,余下的时间(本方法中同为140 s,其他项目时间不一定正好对半)为下一个样品的装载时间。根据观察样品的出峰情况可以看出,样品注入所花费的时间远小于140 s,这样我们可以根据实际情况进一步缩短样品的注入周期,经反复试验和观察,本方法中注入周期设置为60 s,可以完全将样品注入到反应模块中比色测定。

根据周期时间遵循的两大原则,要继续优化时间参数,需要考虑第一条原则中的进样时间和清洗时间。进样时间以完全充满样品环为准,适当再加5~10 s。清洗时间也应通过试验证实没有残留。

经反复试验,笔者设定进样时间为160 s,清洗时间为40 s,周期时间为200 s。

2 结果与讨论

2.1 时间参数的设定

表 1 修改前后时间参数比较							s
时间	周期时间	进样时间	清洗时间	样品到阀时间	装载时间	注入周期	
初始设置	425	180	69	319	140	140	
修改后	200	160	40	319	140	60	

2.2 修改时间前后结果比对

2.2.1 标准曲线的比较

由表1和表2可见,修改时间参数后,分析时间大幅缩短,而基线和峰型没有受到影响,几乎完全相同,线性相关系数可达0.999以上。

表 2 时间优化前后标准曲线比较			
时间	周期时间/s	标准曲线	r
修改前	425	$y = 0.014x - 0.025\ 7$	0.999 5
修改后	200	$y = 0.014x - 0.018\ 0$	0.999 7

2.2.2 测定结果比对

(1) 方法检出限、精密度、准确度比对

两种方法的比对采取相同操作。根据 U. S. EPA 规定,方法检出限试验用空白溶液连续测 7

次所得 $MDL = 3.14 \times \delta$ (δ 为空白平行测定标准偏差);准确度试验采用国家标准样品进行7次测定得出的相对误差;精密度试验用100 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液测定其相对标准偏差;峰面积是质量浓度为200 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液的响应值(仪器通过峰面积的大小计算样品浓度)。比对结果数据见表3。

表 3 修改时间参数前后各项技术指标比对				
周期时间/ s	峰面积	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	准确 度/%	精密 度/%
425(原始方法)	2.78	1.42	2.82	1.26
200(时间缩短后方法)	2.76	1.38	2.54	1.42

(2) 不同类型水样测定比对

对不同类型的同一水样进行分析测定,比对结果见表4。

表 4 修改时间参数前后不同类型废水的测定比对				
水 样	原方法 (425 s) 测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	现方法 (200 s) 测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	绝对 误差/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对 偏差/ %
太湖1号点(地表水)	1.06	1.23	<1.0	—
石化总厂(石化行业)	33.0	33.5	—	1.5
山王电子(电子行业)	112	113	—	0.9
新城污水厂(污水厂)	3.23	3.01	<1.0	—

可见改进后的方法与原方法对各种类型的水样分析结果无明显差异。

2.3 结论

合理修改时间参数后大幅缩短了流动注射测定挥发酚的分析时间,提高分析效率。标准曲线无明显变化,仪器灵敏度没有降低。修改时间参数后的挥发酚检出限、精密度和准确度与修改前无明显差异,各项分析技术指标均能达到原有要求。

对于其他项目可从如下几点考虑:样品到阀时间由管线长度和流速决定,不可随意更改;进样时间的设置以能够完全充满样品环为最少时间,应通过试验来确定;注入周期的确定应该根据具体项目具体分析,其他项目可以通过观察出峰情况和实际情况自行确定。

[参考文献]

[1] 王庆霞,苏苓,黄晓菊. 流动注射氯化亚锡还原光度法测定水中总磷[J]. 环境监测管理与技术,2006,18(3):21-22.
[2] 蒙亦兵,别瑞敏. FIA 流动注射仪同时测定水中挥发酚和氰化物[J]. 中国环境监测,2004,20(6):25-27.