doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.05.011

智能一体化蒸馏仪蒸馏—全自动流动注射分析仪测定底泥中挥发酚

刘 璐　朱永晓　葛 敏*　李龙飞　张 墨　刘泽念
（河北省地质实验测试中心，河北 保定 071052）

摘　要　采用碱液浸提底泥中挥发酚后，由于溶液浑浊，且存在干扰，若直接采用流动注射分析仪进行测定，极易堵塞仪器的管路，进而影响后续测定，故将提取液在酸性条件下加入硫酸铜于全自动智能一体化蒸馏器蒸馏，消除硫化物等的干扰，用全自动流动注射分析仪测定底泥中挥发酚。实验对磷酸、硫酸铜加入量、震荡时间、蒸馏功率和蒸馏体积进行了优化，并确定磷酸过量 5 mL，加入 5 g 硫酸铜，震荡 10 min，蒸馏功率为 50 W，蒸馏重量设置为 225 g。标准曲线的线性关系良好，相关系数为 0.999 9 以上，样品和空白加标回收率在 89.3%～103%，检出限为 0.03 mg/kg。实验方法测定底泥中挥发酚样品与传统分光光度法结果一致，不仅实现自动化，而且对环境和人均友好。

关键词　智能一体化蒸馏仪；全自动流动注射分析仪；底泥；挥发酚

中图分类号：O657.32；TH744.12　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：2095-1035(2021)05-0067-05

Determination of Volatile Phenol in Sediment by Intelligent Intergrated Distillation Apparatus and Automatic Flow Injection Analyzer

LIU Lu, ZHU Yongxiao, GE Min*, LI Longfei, ZHANG Mo, LIU Zenian
(Geological Experiment and Test Center of Hebei Province, Baoding, Hebei 071052, China)

Abstract　After extraction of volatilization hydroxybenzene by alkali in sediment, owing to the turbid solutionand interference, if directly detect the content by using flow injection analyzer, it is easy to plug the instrument piping, and affect the subsequent determination. Therefore, the extracting was distilled by adding copper sulfate in a fully automatic the intelligent integrated distiller under acidic conditions to eliminate the interference, and the volatilizatinon in the bottom sediment was determined by automatic flow injection analyzer. The addition amount of phosphoric acid and copper sulfate, shaking time, distillation power and volume were optimized, the method which is excess phosphoric acid of 5 ml, adding 5 g copper sulfate, shaking time of 10 min, distillation power of 50 W and distillation weight of 225 g were determined. The linear correlation coefficient was above 0.999 9. The recoveries were in the range of 89.3%－103%. The detection limit was 0.03 mg/kg. The result of the experimental method is consistent with the traditional spectrophotometric method, which is not only automatic, but also friendly to the environment and people.

Keywords　intelligent integrated distillation apparatus; automatic flow injection analyzer; sediment; volatile penol

收稿日期：2021-03-10　　**修回日期**：2020-04-25

作者简介：刘璐，女，助理工程师，主要从事农产品、土壤、水分析研究。E-mail：luliubd@163.com

* **通信作者**：葛敏，女，工程师，主要从事岩石矿物、土壤分析研究。E-mail：hhaw0917@163.com

引用格式：刘璐，朱永晓，葛敏，等. 智能一体化蒸馏仪蒸馏—全自动流动注射分析仪测定底泥中挥发酚[J]. 中国无机分析化学，2021，11(5)：67-71.

LIU Lu, ZHU Yongxiao, GE Min, et al. Determination of Volatile Phenol in Sediment by Intelligent Intergrated Distillation Apparatus and Automatic Flow Injection Analyzer[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(5): 67-71.

前言

近年来人们对环境污染的关注度不断上升，一些有毒有害污染物的检测成为热点关注问题，挥发酚属于常规监测项目，挥发酚能够溶于水[1]，污染水源和农田，长期残留于土壤中[2-3]。酚类化合物对一切生命体均能产生不同程度的毒害作用[4]，因此，人们格外重视水、土壤中酚类化合物的测定[5-6]。

挥发酚的测定方法一般根据含量采用 4-氨基安替比林萃取分光光度法[7]或直接分光光度法[8-13]，土壤和底泥中需要先提取再蒸馏，而传统蒸馏装置占地面积大，需要连接水管来冷却回流，近年来越来越多的仪器代替实验前处理步骤，智能化一体蒸馏仪可以替代传统蒸馏装置，方便快捷，一次同时做 6 件样品。近年来，随着仪器分析的发展[14]，流动注射和连续流动注射具有高自动化、低检出限、好的精密度和准确度，减小对实验人员伤害等优点逐渐代替手动比色分析。

本工作将使用智能化一体蒸馏仪蒸馏，全自动流动注射分析仪对底泥中挥发酚进行检测。能够提高效率，节省人力，数据可靠，满足实验室批量底泥挥发酚的测试需要。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

FIA6000＋型全自动流动注射分析仪（北京吉天有限公司），HY-8 型振荡器（金坛市宏华仪器厂），智能化一体化蒸馏仪（青岛顺昕电子科技有限公司），超声波清洗仪（上海安普实验科技股份有限公司）。

挥发酚标准储备溶液（1 000 mg/L，GBW（E）080241）：介质为 0.02 mol/L 氢氧化钠。

挥发酚标准使用溶液（10 mg/L）：准确移取 1.0 mL 标准储备溶液于加入氢氧化钠保护剂的 100 mL 玻璃容量瓶中，用水定容至刻度。

4-氨基安替比林（0.64 g/L，显色剂）：。此溶液化学性质不稳定，久放易变质，临用前现配，算好当天用量，以免试剂浪费且污染环境，必须脱气 40 min 以上使用。

pH 值为 10.3 的铁氰化钾溶液：混合试剂配比为氯化钾（3.75 g/L），硼酸（3.1 g/L），铁氰化钾（2.0 g/L），最后称入 1.88 g 氢氧化钠（调节 pH 值为 10.3），必须脱气 40 min 以上使用。

载流：无酚蒸馏水，必须过膜脱气后再使用。

蒸馏试剂：30％磷酸溶液（体积分数）。

硫酸铜、氯化钾为分析纯，硼酸、铁氰化钾、4-氨基安替比林、氢氧化钠为优级纯，实验用水为无酚蒸馏水。

1.2 仪器工作条件

智能一体蒸馏仪：蒸馏功率 50 W，蒸馏重量为 225 g。

流动注射分析仪仪器条件见表 1。

表 1 流动注射分析仪仪器条件

Table 1 Flow injection analyzer instrument conditions

工作参数	设定值/s	工作参数	设定值/s
峰宽	30	进样针清洗时间	19
出峰时间	15	进样时间	140
清洗时间	60	到达阀时间	290
注射时间	30	样品周期	200

1.3 实验方法

称取 20.0 g（精确至 0.001 g）底泥样品于 500 mL 无酚样品瓶中，定量加 300 mL 氢氧化钠溶液（10 g/L），盖紧盖子，在设置好的振荡器上振荡提取 10 min，取下放置 5 min 待分层，过滤后取 250 mL 滤液于蒸馏烧瓶中，加入数滴甲基橙指示液，磷酸调至溶液显橙红色过量 5 mL，依次加入 5 g 硫酸铜、50 mL 水和数粒玻璃珠，于设定条件下蒸馏，收集 225 g 馏出液，定容至 250 mL，按仪器工作条件进行测定，用石英砂代替样品同样品流程一样做样品空白实验。

2 结果与讨论

2.1 振荡时间的选择

用石英砂加标准溶液，配制成 0.5 mg/kg 的样品，考察震荡时间为 5、8、10、15、20 min 时挥发酚加标回收率。结果表明，设置振荡浸提时间为 10 min 以内时，挥发酚回收率随时间的增加而缓慢增加；当浸提时间为 10 min 以上时，回收率达 90％以上，满足要求，继续增加浸提时间，挥发酚回收率没有显著增加，所以选择 10 min。实验结果见图 1。

2.2 调完 pH 值后磷酸加入量的选择

由于经常遇到加热蒸馏过程中出现褪色现象，不能有效去除干扰，故需过量的磷酸，通过条件室验确定磷酸过量体积。称取 5 份不含挥发酚土壤样品 20.00 g，分别加入标准使用溶液，得质量浓度为 0.5 mg/kg 样品，统一加入甲基橙指示剂，磷酸调至溶液显橙红色，分别再加入 2、3、4、5、6 mL 磷酸，然后加入 5 g 硫酸铜、50 mL 水和数粒玻璃珠，于设定条件下蒸馏，按实验方法上仪器测定。结果表明，磷酸过量 3 mL 以下，在蒸馏过程中褪色，过后查看

pH 值，需重新取样蒸馏，综合考虑过量 5 mL 磷酸比较合适，如若蒸馏过程有褪色，应结束后滴加甲基橙看溶液 pH 值，若不呈酸性，则应加大磷酸用量重新称样提取蒸馏，实验结果见表 2。

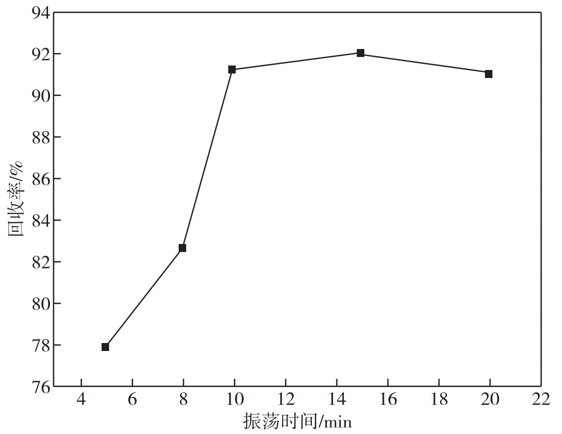

图 1　振荡时间与回收率之间的关系

Figure 1　Relationship between oscillation time and recovery.

表 2　磷酸过量实验结果

Table 2　Results of excess phosphoric acid data

磷酸加入量/mL	褪色现象	测定值/($mg \cdot kg^{-1}$)	回收率/%
2	褪色，颜色为淡蓝色		
3	褪色，颜色为淡蓝色		
4	无	0.46	92.0
5	无	0.47	94.0
6	无	0.47	94.0

2.3　硫酸铜加入量的选择

考察不同硫酸铜加入量对实验结果的影响，硫酸铜主要作用是去除底泥中硫化物的存在，反应如下：$CuSO_4+H_2S=CuS+H_2SO_4$，实验设置条件可以去除 3.2×10^4 mg/kg 硫化物的干扰。若已知硫化物含量可计算出硫酸铜加入量，若未知可统一加入 5 g 硫酸铜，准备好 4 份平行样品，选定样品硫化物含量为 12.8 mg/kg。振荡提取后，再加入磷酸，依次加入 3、4、5、6 g 硫酸铜，按照实验方法蒸馏，可知在样品硫化物含量较低情况下，硫酸铜加入量对实验结果无影响，故综合选择加入硫酸铜 5 g。结果如图 2 所示。

2.4　蒸馏功率的选择

在实际测样过程中发现，功率设置至关重要，功率太大样品剧烈沸腾容易发生迸溅，不仅损失样品，堵塞污染管路，还十分危险，导致实验失败。故现由低至高设置蒸馏功率为 30、50、100、200 W 时观察样品蒸馏情况，30 W 功率过低，样品不沸腾，高于 50 W 有些样品由于沸腾比较剧烈容易喷溅，故选择 50 W 缓慢蒸馏，待溶液沸腾后视样品蒸馏情况将功率调至 100 W，故实验选择初始蒸馏功率为 50 W，结果见表 3。

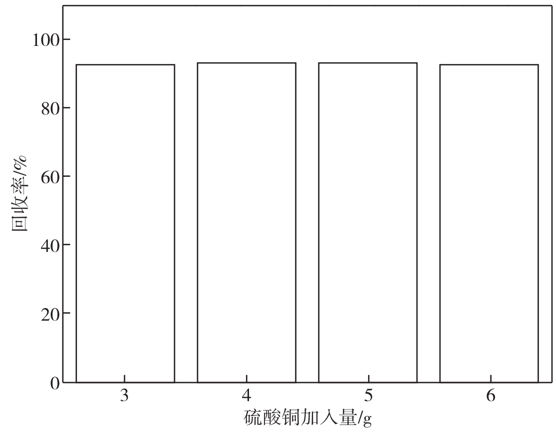

图 2　硫酸铜加入量的选择

Figure 2　Selection of copper sulfate dosage.

表 3　蒸馏功率对测试结果的影响

Table 3　Effect of distillation power on test results

蒸馏功率/W	蒸馏现象	测定值/($mg \cdot kg^{-1}$)	回收率/%
30	样品不沸腾		
50	沸腾	0.47	94.0
100	剧烈沸腾，产生大量泡沫	0.45	90.0
200	剧烈沸腾，产生大量泡沫，泡沫涌入蒸馏管路，有喷溅		

2.5　蒸馏重量的设置

称取空白样品 20.0 g(精确至 0.001 g)石英砂，加入标准使用溶液，得质量浓度为 5.0 mg/kg 的 6 个平行样品，在其他条件一致的条件下，考察蒸馏重量分别为 150、180、200、225、250 g 时挥发酚加标回收率。结果发现：225、250 g 时加标回收率能达到 90%以上，说明蒸馏重量超过 225 g 时，挥发酚的加标回收率满足日常测定质量控制要求且趋于稳定。综合考虑时间成本，实验设定挥发酚的蒸馏重量为 225 g。结果见图 3。

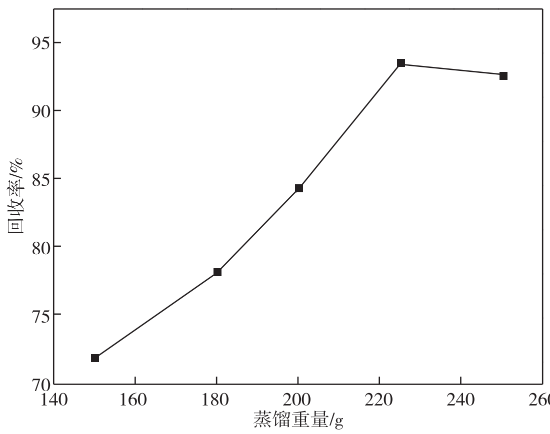

图 3　蒸馏重量与回收率许的关系

Figure 3　Relationship between distillation weight and recovery.

2.6 标准曲线和检出限

用标准使用溶液逐级稀释，配制成 5、10、20、30、50、100 μg/L 的标准溶液系列。预热好仪器，降低背景，依次测定。结果表明：待测物质量浓度在 5～100 μg/L 内与峰面积呈一次线性关系，线性回归方程为 $y=0.016\,2x+0.009\,73$，相关系数为 0.999 92。标准曲线如图 4 所示。

测定 11 份样品空白溶液，计算标准偏差（s），并以 3 倍标准偏差计算方法检出限（$3s$）为 0.03 mg/kg。

2.7 精密度实验

选取底泥样品 1、样品 2、样品 3 进行精密度分析，按实验方法制备待测溶液，每个样品制作 6 份平行样品，稀释至标准系列中间进行测定，用测得结果来计算方法精密度，结果见表 4。

2.8 样品和空白回收实验

称选取的三件样品和空白（以石英砂代替样品试料）各 3 份，根据样品含量加入本底值 0.5～2 倍标准溶液，按实验方法提取蒸馏后分别上仪器测定，据此计算回收率，结果见表 5。

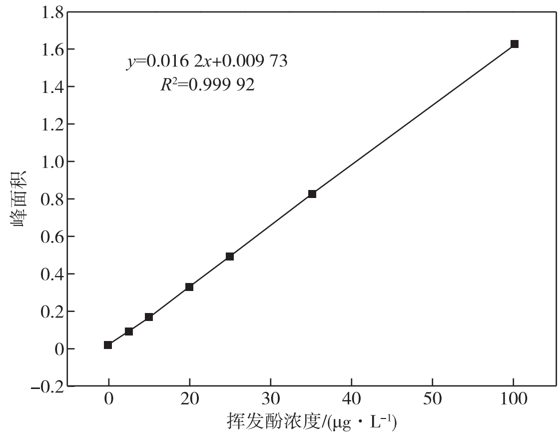

图 4 标准溶液与峰面积一次线性关系标准曲线
Figure 4 Standard curve of linear relationship between standard solution and peak area.

表 4 精密度实验结果
Table 4 Results of test for precision($n=6$)

样品编号	测定值/(mg・kg⁻¹)						平均值/(mg・kg⁻¹)	RSD /%
样品 1#	5.61	5.83	5.57	5.72	5.81	5.46	5.67	2.6
样品 2#	8.62	8.75	8.93	8.96	8.57	8.91	8.79	1.9
样品 3#	10.3	10.2	10.3	10.4	10.5	10.9	10.4	2.6

表 5 回收率实验结果
Table 5 Results of test for recovery($n=3$)

样品编号	测定值/(mg・kg⁻¹)			平均/(mg・kg⁻¹)	加标量/(mg・kg⁻¹)	测定总量/(mg・kg⁻¹)	回收率/%
样品 1#	5.61	5.83	0.76	5.73	5.00	10.2	89.3
样品 2#	8.84	8.79	8.96	8.86	10.0	18.3	94.3
样品 3#	10.3	10.8	10.5	20.8	10.0	20.8	103
空白	0.017	0.015	0.011	0.014	1.00	0.912	89.8

2.9 方法比对

将选定的样品编号为样品 4# ～6# 的 3 个底泥样品分别按设定好的方法和 HJ 998—2018 进行前处理，然后稀释到两个方法标准系列合适的范围内进行测定，测定结果见表 6。

表 6 方法比对测定结果
Table 6 Camparision of two methods

样品编号	测定值 ω/(mg・kg⁻¹)		相对偏差/
	本实验	4-氨基安替比林分光光度法	%
样品 4#	1.12	1.18	2.6
样品 5#	2.27	2.38	2.4
样品 6#	5.68	5.39	2.6

由表 8 可见，两种比对方法的测定值基本一致，故本方法可用于日常批量测样。

3 结论

采用智能一体化蒸馏仪蒸馏-全自动流动注射分析仪测定底泥中挥发酚，具有灵敏度高，检出限低的优点，精密度和加标回收率均满足质量控制要求，可同时进行多个样品的前处理，测定仪器配备自动进样器，节省大量的人力物力，可用于日常批量分析样品。

参考文献

[1] 王树功，谢静明，吴群河，等. 小东江底泥中挥发酚的垂向分布研究[J]. 环境科学研究，2001，14(5)：17-19.
WANG Shugong, XIE Jingming, WU Qunhe, et al. Vertical distribution of volatile phenols in sediments of

Xiaodongjiang river [J]. Research of Environmental Sciences, 2001, 14(5): 17-19.

[2] 刘亚苓，王玉娥，郝金枝. 水中挥发酚的测定方法研究进展[J]. 理化检验-化学分册，2013，49(7)：893-896.
LIU Yaling, WANG Yu'e, HAO Jinzhi. Research progress on determination methods of volatile phenols in water[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2013, 49(7): 893-896.

[3] 刘娇，吴淑琪，贾静，等. 地质环境样品中挥发酚分析现状与发展[J]. 分析测试学报，2015，34(3)：367-374.
LIU Jiao, WU Shuqi, JIA Jing, et al. Analysis status and development of volatile phenol in geological environment samples[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2015, 34(3): 367-374.

[4] 周冰，朱琳. 香兰素工业废水挥发酚的定量分析技术[J]. 湖北农业科学，2021，60(2)：144-147.
ZHOU Bing, ZHU Lin. Quantitative analysis technology of volatile phenol in vanillin industrial wastewater[J]. Hubei Agricultural Science, 2021, 60(2): 144-147.

[5] 薛慧，李银贺，宫博，等. 连续流动-分光光度法测定地表水中挥发酚和总氰化物[J]. 中国无机分析化学，2018，8(5)：9-13.
XUE Hui, LI Yinhe, GONG Bo, et al. Determination of volatile phenols and total cyanide in surface water by continuous flow analysis(CFA) and spectrophotometric method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(5): 9-13.

[6] 叶开晓，童天喆，梁柳玲，等. 过硫酸钾氧化 4-氨基安替比林光度法测定地表水中挥发酚[J]. 中国无机分析化学，2021，11(2)：26-30.
YE Kaixiao, TONG Tianzhe, LIANG Liuling, et al. Determination of volatile phenol by 4-aminoantipyrine spectrometric method with potassium persulfate as oxidant[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2): 26-30.

[7] 张建龙，杜双双，陶甄彦. 4-氨基安替比林萃取分光光度法测定地表水中挥发酚[J]. 云南化工，2018，45(8)：107-108.
ZHANG Jianlong, DU Shuangshuang, TAO Zhenyan. Determination of volatile phenol in surface water by extraction spectrophotometry with 4-aminoantipyline[J]. Yunnan Chemical Technology, 2018, 45(8): 107-108.

[8] 韩伟，于福涛. 4-氨基安替比林比色法测定土壤中挥发酚含量探讨[J]. 干旱环境监测，2003，17(3)：186-188.
HAN Wei, YU Futao. Determination of volatile phenol content in soil by 4-aminoantipyrine colorimetry[J]. Arid Environment Monitoring, 2003, 17(3): 186-188.

[9] 黄晶，黄莹，黎莉，等. 流动注射分析法在农村环境土壤挥发酚测定中的应用[J]. 污染防治技术，2013，26(2)：53-55.
HUANG Jing, HUANG Ying, LI Li, et al. Application of flow injection analysis in the determination of volatile phenol in rural environment soil[J]. Pollution Control Technology, 2013, 26(2): 53-55.

[10] 苏明玉，顾晓明，沈莹. 连续流动注射分析法测定土壤中的挥发酚[J]. 化学分析计量，2016，25(2)：60-62.
SU Mingyu, GU Xiaoming, SHEN Ying. Determination of volatile acid in soil by continuous flow injection analysis[J]. Chemometric Analysis and Meterrage, 2016, 25(2): 60-62.

[11] 生态环境部. 土壤和沉积物 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法：HJ 998—2018[S]. 北京：中国环境出版集团，2019.
Ministry of Ecology and Environment. Determination of volatile phenols in soil and sediment. 4-aminoantipyrine spectrophotometry: HJ 998—2018 [S]. Beijing: China Environment Publishing Group, 2019.

[12] 周良，成鹏. 4-氨基安替比林-氯仿萃取法测定地表水中挥发酚的不确定度分析[J]. 科技信息，2011(5)：488-490.
ZHOU Liang, CHENG Peng. Uncertainty analysis of determination of volatile phenols in surface water by 4-aminoantipyrine chloroform extraction method [J]. Scientific and Technology Information, 2011 (5): 488-490.

[13] 沃燕波，施美霞，刘兴艳，等. 萃取分光光度法测定水质挥发酚的注意事项[J]. 中国资源综合利用，2020，38(11)：4-6.
WO Yanbo, SHI Meixia, LIU Xingyan, et al. Precautions for determination of volatile phenols in water by extraction spectrophotometry [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(11): 4-6.

[14] 郑洋，田小利，翁柱. 两种全自动蒸馏仪对预处理水中总氰化物与传统蒸馏方法比较研究[J]. 广东化工，2016，43(23)：41-42.
ZHENG Yang, TIAN Xiaoli, WENG Zhu. Comparison of two automatic distillers and traditional distillation methods for total cyanide in pretreated water [J]. Guangdong Chemical, 2016, 43(23): 41-42.