

挥发酚测定中用氯仿提纯4-氨基安替比林方法的可行性探究

杨振停 张翠红

上海锐浦环境科技发展有限公司

DOI:10.12238/eep.v8i3.2608

[摘要] 本文就HJ 503-2009《水质挥发酚的测定4-氨基安替比林分光光度法》中4-氨基安替比林的提纯进行了研究。本次探究用氯仿提纯4-氨基安替比林,分别运用直接法和萃取法的标准曲线、检出限、精密度和正确度,得出可以用氯仿提纯4-氨基安替比林的结论。

[关键词] 挥发酚; 4-氨基安替比林; 提纯

中图分类号: Q517 **文献标识码:** A

Study on the feasibility of using chloroform to purify 4-aminoantipyrine in the determination of volatile pHenols

Zhenting Yang Cuihong Zhang

Shanghai Ruipu Environmental Technology Development Co., LTD

[Abstract] This study investigates the purification of 4-aminoantipyrine in HJ 503-2009 "Determination of Volatile pHenols in Water-Spectrophotometric Method for 4-Aminoantipyrine". The study uses chloroform to purify 4-aminoantipyrine and tests the standard curves, detection limits, precision, and accuracy of both the direct method and the extraction method. The results indicate that chloroform can be used to purify 4-aminoantipyrine.

[Key words] volatile pHenol; 4-aminoantipyrine; purification

前言

水质挥发酚对人体、水生生物和农作物等健康有着比较大的危害,所以其是日常检测中的必须项。挥发酚的检测一般用HJ 503-2009《水质挥发酚的测定4-氨基安替比林分光光度法》的方法,该方法中4-氨基安替比林的质量直接影响着空白实验的吸光度和测定结果的正确度。本次作者用氯仿提纯4-氨基安替比林,以探究其对挥发酚测定中的适用性。

1 实验方法

1.1 仪器设备

Lambda35紫外可见分光光度计(10mm比色皿)美国铂金埃尔默公司(Perkin Elmer)。

L5S紫外可见分光光度计(30mm比色皿)上海仪电科学仪器股份有限公司。

1.2 试剂

氯仿

磷酸溶液: 1+9

缓冲溶液: pH=10,称取20g氯化铵溶于100mL氨水中,密封,冷藏保存。由于氨水易挥发,从而造成pH值的变化,每次应适量配制,且每次用完后应立即密封。

4-氨基安替比林溶液: 称取2g 4-氨基安替比林溶于100mL

水中,将其转移至300mL分液漏斗中,加10mL氯仿,密塞后剧烈振荡2min,期间注意放气,静止分层,于分液漏斗颈管内壁塞入干脱脂棉,缓慢转动塞子弃去氯仿有机相,重复上述操作,得到浑浊的4-氨基安替比林溶液,用慢速定量滤纸过滤后得到澄清的4-氨基安替比林溶液,冷藏保存。

铁氰化钾溶液: 称取8g 铁氰化钾溶于100mL水中,用慢速定量滤纸过滤后冷藏保存。

苯酚标液: 购买的北京坛墨质检科技有限公司的1000mg/L的标液,用水稀释至1mg/L和10mg/L备用。

甲基橙溶液: 称取0.1g甲基橙溶于200mL水中。

1.3 操作方法

前处理过程: 于500ml全玻璃圆底蒸馏烧瓶中加入250ml样品,加25ml水防止蒸干,加防爆玻璃珠防止因水温过高暴沸,滴加数滴甲基橙指示液,滴加磷酸溶液使试样显橙红色。连接冷凝器,保障各个接口密封,用250mL的容量瓶收集流出液,加热蒸馏。蒸馏过程中甲基橙红色如果褪去,应在蒸馏结束,待溶液放冷后再于全玻璃圆底蒸馏烧瓶中加入1滴甲基橙指示液。若发现蒸馏后残液不呈酸性,则需要重新取样,增加磷酸溶液的加入量,进行蒸馏。

显色:

萃取法：将馏出液250mL移入分液漏斗中，加2.0mL缓冲溶液，混匀，pH值为 10.0 ± 0.2 ，加1.5mL4-氨基安替比林溶液，混匀，再加1.5mL铁氰化钾溶液，充分混匀后，密塞，放置10min。于上述分液漏斗中加10mL氯仿，密塞后剧烈振摇2min，期间注意放气，静止分层，于分液漏斗颈管内壁塞入干脱脂棉，缓慢转动塞子，将氯仿层通过干脱脂棉团，弃去最初滤出的数滴萃取液后，将余下氯仿直接放入比色皿中。于460nm波长，以氯仿为参比，用30mm比色皿测定氯仿层的吸光度值。

直接法：分取馏出液50mL于50mL比色管中，加0.5mL缓冲溶液混匀，此时pH值为 10.0 ± 0.2 ，加1.0mL4-氨基安替比林溶液，混匀，再加1.0mL铁氰化钾溶液，充分混匀后，密塞，放置10min。于510nm波长，以水为参比，用10mm比色皿测定溶液的吸光值。

2 实验结果

2.1 直接分光光度法

2.1.1 标准曲线

直接分光光度法曲线测试结果

	1	2	3	4	5	6	7	8
含量	0	5	10	30	50	70	100	125
吸光度	0.0002	0.0113	0.0204	0.0614	0.1019	0.1484	0.2051	0.2514

以含量 μg 为横坐标，吸光度为纵坐标建立标准曲线得出校准曲线方程为： $Y=0.002X+0.0011$ 相关系数 $r=0.9996$ 大于标准要求的0.999，本次校准曲线符合标准要求。

2.1.2 检出限和测定下限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)附录A.1规定，对空白加标进行处理后进行7次重复性测定，计算方法检出限和测定下限。测试结果如下：

检出限和测定下限测定结果

直接分光光度法	1	2	3	4	5	6	7
测定结果 μg	1.9184	1.807	1.9076	2.0694	2.1719	2.073	1.9076
测定结果 mg/L	0.0384	0.0361	0.0382	0.0414	0.0434	0.0415	0.0382

计算得出7次重复测定的标准偏差为0.0025 mg/L ，方法检出限为0.0079 mg/L 小于标准的0.01 mg/L ，测定下限为0.03169 mg/L 小于标准的0.04 mg/L 均符合标准要求。

2.1.3 精密度

精密度实验测试情况

本次采用样品加标，具体如下：测定6组样品加标数据，加标量分别为10 μg 、50 μg 、100 μg 做不同含量水平的精密度，测定计算不同含量水平的相对标准偏差要符合国家标准指标要求，计算结果见下表：

W01测定结果

直接分光光度法	W01-1	W01-2	W01-3	W01-4	W01-5	W01-6	W01平均
吸光度	0.0014	0.0016	0.0012	0.0018	0.002	0.0013	/
含量 (μg)	0.1838	0.2774	0.0463	0.3481	0.4495	0.1016	0.2344
浓度 (mg/L)	0.0037	0.0055	0.0009	0.007	0.009	0.002	0.0047

由检测结果可知W01挥发酚浓度为未检出。

W01加标10 μg 的精密度

直接分光光度法	加标量 (μg)	1	2	3	4	5	6	平均值 (μg)	标准偏差 (μg)	相对标准偏差
吸光度	/	0.02	0.021	0.0217	0.0224	0.0199	0.0208	/	/	/
实际加标量	10	9.3119	9.8183	10.1637	10.497	9.2855	9.746	9.8059	0.4714	4.8%

W01加标50 μg 的精密度

直接分光光度法	加标量 (μg)	1	2	3	4	5	6	平均值 (μg)	标准偏差 (μg)	相对标准偏差
吸光度	/	0.0982	0.1062	0.1073	0.1013	0.0966	0.1046	/	/	/
实际加标量	50	47.8332	51.7985	52.3646	49.3728	47.0713	50.9884	49.9048	2.164	4.30%

W01加标100 μg 的精密度

直接分光光度法	加标量 (μg)	1	2	3	4	5	6	平均值 (μg)	标准偏差 (μg)	相对标准偏差
吸光度	/	0.2147	0.2038	0.2092	0.199	0.2058	0.2093	/	/	/
实际加标量	100	105.2559	99.8916	102.5247	97.5422	100.8729	102.584	101.4452	2.6442	2.60%

由测定结果得知：W01加标10 μg 的相对标准偏差为4.8%，加标50 μg 的相对标准偏差为4.3%，加标100 μg 的相对标准偏差为2.6%，精密度满足标准方法要求。

2.1.4 正确度

采用有证标准物质测定。按照标准要求，采用批号为(4182241130)的山东省冶金科学研究院有限公司有证标准物质，值为 $3.00 \pm 0.12\text{mg/L}$ ，标准样品按照证书稀释25倍后使用。测试时再稀释五倍。参照标准处理后进行6次重复性测定，测定结果如下：

正确度测定结果

目标物名称	1	2	3	4	5	6
测定结果 μg	29.4705	30.2948	29.3733	28.8905	29.3842	29.2364
测定结果 mg/L	2.9471	3.0295	2.9373	2.8891	2.9384	2.9236

对批号为(4182241130),理论值为 $3.00 \pm 0.12\text{mg/L}$ 的山东省冶金科学研究院有限公司有证标准物质进行重复性测定,测定平均值为 2.94mg/L ,测定结果在其不确定度范围内,正确度符合标准方法要求。

2.2 萃取分光光度法

2.2.1 标准曲线

萃取分光光度法曲线测试结果

挥发酚萃取分光光度法	1	2	3	4	5	6	7	8
含量 μg	0	0.25	0.5	1	3	5	7	10
吸光度	0	0.011	0.019	0.036	0.101	0.175	0.251	0.345

以含量 μg 为横坐标,吸光度为纵坐标建立标准曲线得出校准曲线方程为: $Y=0.0348X+0.001$ 相关系数 $r=0.9996 \geq 0.999$,本次校准曲线符合标准要求。

2.2.2 检出限和测定下限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)附录A.1规定,对空白加标进行处理后进行7次重复性测定,计算方法检出限和测定下限。测试结果如下:

检出限和测定下限测定结果

萃取分光光度法	1	2	3	4	5	6	7
测定结果 μg	0.289	0.317	0.317	0.289	0.317	0.289	0.317
测定结果 mg/L	0.0012	0.0013	0.0013	0.0012	0.0013	0.0012	0.0013

计算得出7次重复性测定的标准偏差为 0.000053mg/L ,方法检出限为 0.00017mg/L 小于标准的 0.0003mg/L ,测定下限为 0.00068mg/L 小于标准的 0.001mg/L 均符合标准要求。

2.2.3 精密度

精密度实验测试情况

本次采用样品加标,具体如下:测定6组样品加标数据,加标量分别为 $1.00 \mu\text{g}$ 、 $5.00 \mu\text{g}$ 、 $7.00 \mu\text{g}$ 做不同含量水平的精密度,测定计算不同含量水平的相对标准偏差要符合国家标准指标要求,计算结果见下表:

W02测定结果

萃取分光光度法	W01-1	W01-2	W01-3	W01-4	W01-5	W01-6	W01平均
吸光度	0.001	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	/
含量 (μg)	0.001	0.058	0.03	0.058	0.03	0.03	0.0345
浓度 (mg/L)	0.000004	0.000232	0.00012	0.000232	0.00012	0.00012	0.00014

由检测结果可知W02挥发酚浓度为未检出。

W02加标 $1 \mu\text{g}$ 的精密度

萃取分光光度法	加标量 (μg)	1	2	3	4	5	6	平均值 (μg)	标准偏差 (μg)	相对标准偏差
吸光度	/	0.034	0.037	0.033	0.038	0.035	0.034	/	/	/
实际加标量	1	0.95	1.036	0.921	1.065	0.979	0.95	0.9835	0.0558	5.70%

W02加标 $5 \mu\text{g}$ 的精密度

萃取分光光度法	加标量 (μg)	1	2	3	4	5	6	平均值 (μg)	标准偏差 (μg)	相对标准偏差
吸光度	/	0.179	0.181	0.17	0.174	0.165	0.173	/	/	/
实际加标量	5	5.119	5.177	4.861	4.976	4.717	4.947	4.9662	0.1682	3.40%

W02加标 $7 \mu\text{g}$ 的精密度

萃取分光光度法	加标量 (μg)	1	2	3	4	5	6	平均值 (μg)	标准偏差 (μg)	相对标准偏差
吸光度	/	0.249	0.24	0.237	0.233	0.253	0.248	/	/	/
实际加标量	7	7.132	6.874	6.787	6.672	7.247	7.104	6.9693	0.2247	3.20%

由测定结果得知: W02加标 $1 \mu\text{g}$ 的相对标准偏差为5.7%,加标 $5 \mu\text{g}$ 的相对标准偏差为3.4%,加标 $7 \mu\text{g}$ 的相对标准偏差为3.2%,精密度满足标准方法要求。

2.2.4 正确度

采用有证标准物质测定。按照标准要求,采用批号为(4183240926)的山东省冶金科学研究院有限公司有证标准物质,值为 $87.1 \pm 4.4 \mu\text{g/L}$,标准样品按照证书稀释25倍后使用。测试时再稀释五倍。参照标准处理后进行6次重复性测定,测定结果如下:

正确度测定结果

目标物名称	1	2	3	4	5	6
测定结果 μg	4.286	4.487	4.401	4.372	4.544	4.487
测定结果 $\mu\text{g/L}$	85.7	89.7	88	87.4	90.9	89.7

对批号为(4183240926),理论值为 $87.1 \pm 4.4 \mu\text{g/L}$ 的山东省冶金科学研究院有限公司有证标准物质进行重复性测定,测定平均值为 $88.6 \mu\text{g/L}$,结果在其不确定度范围内,正确度符合标准方法要求。

3 结论

通过测试直接分光光度法和萃取分光光度法的标准曲线、检

出限、精密度和准确度,得出以下结论:

直接分光光度法的标准曲线相关系数为0.9996小于标准要求的 ≥ 0.999 ,检出限为0.0079mg/L小于标准要求的0.01mg/L,测定下限为0.0316mg/L小于标准要求的0.01mg/L,均符合要求。

萃取分光光度法的标准曲线相关系数为0.9996小于标准要求的 ≥ 0.999 ,检出限为0.00017mg/L小于标准要求的0.0003mg/L,测定下限为0.00068g/L小于标准要求的0.001mg/L,均符合要求。

综上所述得出挥发酚测定中可以用氯仿提纯4-氨基安替比林的

方法。

[参考文献]

[1]HJ 503-2009 水质挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法。

[2]HJ 168-2020 环境监测分析方法标准制订技术导则。

作者简介:

杨振停(1993--),男,河南省永城市人,大学本科,助理工程师,研究方向:环境检测。