

水质中锰的快速测定方法研究

刘艳菊¹ 朱瑞瑞¹ 刘沛¹ 林海兰¹ 朱日龙² 邹春香³ 毕军平¹

1 湖南省生态环境监测中心 国家环境保护重金属监测重点实验室

2 湖南大学 3 力合科技(湖南)股份有限公司

DOI:10.12238/eep.v4i1.1226

[摘要] 本文基于甲醛肟分光光度法测定水质锰的原理,结合仪器测量原理、系统设计,引入可控的质量管理手段,研究了一种锰的快速测定方法。实验表明,运用便携式自动快速分析仪测试重复性好,标液核查质控和加标回收质控测试结果可信度高,可较好的实现锰的监测,也可进行分析仪运行质量控制评价,具有较好的应用和推广价值。

[关键词] 锰; 自动分析仪; 快速监测; 质量控制

中图分类号: Q145+.1 **文献标识码:** A

Study on Rapid Determination of Manganese in Water Quality

Yanju Liu¹ Ruirui Zhu¹ Pei Liu¹ Hailan Lin¹ Rilong Zhu² Chunxiang Zou³ Junping Bi¹

1 National Key Laboratory of Environmental Protection Heavy Metal Monitoring of Hunan Ecological and Environmental Monitoring Center

2 Hunan University 3 Lihe Technology (Hunan) Co., Ltd.

[Abstract] Based on the principle of formaldehyde oxime spectrophotometry for the determination of manganese in water quality, combined with the principle of instrument measurement and system design, a rapid determination method of manganese was studied by introducing controllable quality management methods. The experiment shows that the use of portable automatic rapid analyzer test is good repetitive, the credibility of standard liquid verification quality control and standard recovery quality control test results is high, which can better realize manganese monitoring and quality control evaluation of analyzer operation, and has good application and promotion value.

[Key words] manganese; automatic analyzer; rapid monitoring; quality control

锰是水环境质量评价的重要评价参数之一,是我国集中式生活饮用水地表水源地监测的补充项目^[1]。锰是环境监测水质常规监控指标之一,也是生活饮用水水质分析中经常检测的项目。目前,国内外对水体锰的检测方法主要有分光光度法^[2,3]、原子吸收法^[4]、电感耦合等离子体发射光谱法^[5]和电感耦合等离子体质谱法^[6]。后三种方法对仪器设备的要求较高,一般只能做实验室检测,很难实现现场快速检测。而分光光度法所用仪器设备简单,研究者们对此的研究和改进甚多,常用的用于测定水质锰的分光光度法一般基于甲醛肟分光光度法^[2]或高碘酸钾分光光度法^[3]。甲醛肟分光光度法是国际标准化组织推荐的水中锰测定法,由于该法

不需加热,因此较其他比色法更简便、快速且灵敏度高,备受研究者们欢迎。

随着工业进步和社会发展,水污染日趋严重。再加上近年来污染事故频发,常规的分析方法已无法满足野外应急监测、环保部门的日常检测,以及工厂快速、自动化测定的需求,因此,有必要开发简便、快速、试剂易保存且用量少,具有良好精密度与准确度的快速测定方法。在线水质快速自动分析仪可实现锰的快速测定,为水质分析仪运行状况提供评判依据,并可广泛应用于各类水环境监测场合,但是在线自动分析仪在长期使用中,可能由于试剂失效、器件异常等原因,导致分析仪测量可靠性降低,无法有效为水环境质量评判提供可信依据^[7]。

标准溶液核查和加标回收率测试是实验室常用的质控方法^[8]。标准溶液核查通过测量已知浓度的标准溶液,判断测量系统的可靠性;加标回收率测试通过在测定样品时,于同一样品的子样中加入一定量的标准物质进行测定,将其测定结果扣除样品的测定值计算回收率,可反映测试结果的准确度。参考实验室质控方法,对自动分析仪运行质量控制评价,将极大的有利于技术人员掌握分析仪运行状态,为监测结果的可信度评判提供参考依据。

本文研究了一种应用便携式自动分析仪快速测定水中锰的方法。仪器由进样管路(标样管、水样管及试剂管路)、计量进样单元(电磁阀组、液位管、柱塞泵等组成)、消解单元、检测单元(光源、光敏、

表1 传统标准方法与本方法条件比较一览表

序号	方法名称及编号	试样制备等操作条件
1	HJ/T 344-2007. 水质 锰的测定 甲醛脎分光光度法	100 ml 水样加浓硝酸 1 ml 加热煮沸 30 min, 稍冷后过滤, 再用 0.4% 硝酸洗涤数次后定容
2	HJ 776-2015. 水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	1、按 HJ 678; 2、取一定量水样通常为 100 ml 加入 5.0 ml 1+1 硝酸用电热板加热在不沸腾下到近干, 冷却后反复进行这一过程至试样颜色稳定。冷却后加硝酸至残渣溶解, 然后定容
3	HJ 700-2014. 水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	1、取一定量水样通常为 100 ml 加入 2 ml 1+1 硝酸和 1 ml 1+1 盐酸用电热板加热在不沸腾下到近干, 冷却后反复进行这一过程至试样颜色稳定。冷却后加硝酸至残渣溶解, 然后定容。 2、微波消解取 45.0 ml 水样加入 4.0 ml 浓硝酸和 1.0 ml 浓盐酸在 170℃ 微波消解 10 min, 冷却至室温后转移定容
4	HJ 678-2013. 水质 金属总量的消解 微波消解法	25 ml 水样加入 1.0 ml 过氧化氢, 按元素加入消解液, 反应平衡无气泡后加盖旋紧, 升温 10 min 至 180℃ 后保持 15 min。冷却后转移定容。
5	HJ 677-2013. 水质 金属总量的消解 硝酸消解法	50 ml 水样加浓硝酸 5 ml 在 95±5℃ 回流 30 min 后蒸发至 5 ml 冷却后再重复至无棕色烟生成。冷却后加 3ml 过氧化氢加盖后保持 95±5℃ 加热至无大量气泡产生, 冷却后加 1 ml 过氧化氢至无气泡, 继续加热蒸发至约 5 ml, 冷却后转移定容待测
6	本方法(水质 锰的快速测定 甲醛脎分光光度法)	1、消解条件: 消解温度 125℃, 消解时间 5 min。 2、显色条件: 显色温度 40℃, 显色时间 5 min。 3、检测条件: 检测波长 λ=470 nm, 检测池光程 30 mm。

注:《水质 锰的测定 甲醛脎分光光度法》(HJ/T 344-2007)需要调节 pH 值后加入中和液放置 5~10 min, 加入掩蔽剂摇匀放置 20 min, 倒入 50 mm 比色皿中 450 nm 波长测定。

表2 方法检出限、测定下限测试结果

项目	测定结果						
吸光度(Abs)	0.0127	0.0130	0.0126	0.0131	0.0128	0.0119	0.0122
计算结果(mg/L)	0.0182	0.019	0.0179	0.0192	0.0186	0.0162	0.0169
标准偏差 S	0.0011						
检出限(mg/L)	0.004						
测定下限(mg/L)	0.016						

表3 精密度测定结果

序号	工业废水 1	工业废水 2	地表水	湖泊水
1	0.517	0.141	0.0443	0.0276
2	0.515	0.147	0.0554	0.0289
3	0.529	0.140	0.0552	0.0287
4	0.519	0.141	0.0486	0.0277
5	0.523	0.141	0.0552	0.0272
6	0.512	0.14	0.0486	0.0274
平均值 mg/L	0.519	0.142	0.051	0.028
标准偏差	0.006	0.003	0.005	0.001
相对标准偏差%	1.2	1.9	9.2	2.5

光程30mm石英检测池)、流路控制模块、数据处理、显示及存储单元等组成, 可较好的实现快速自动测量分析功能。另外, 结合实验室质控方法, 通过设置质量管理的相关措施, 自动分析仪在传统水质分析仪测量功能的基础上设计了运行质量控制评价功能, 为分析仪运行状态提供判断依据。

1 实验部分

1.1 方法原理。便携式水质锰快速自动分析仪将试样和试剂按比例顺序注射自动注入消解反应池混合, 复杂样品在密闭高温条件下消解反应, 等待特定时间后加速冷却, 注入试剂显色; 清洁水样则直接注入试剂显色。最后进行光度检测计算结果, 整个分析过程全自动完成。

仪器采用甲醛脎分光光度法, Mn²⁺在 pH 为 9.0~10.0 的碱性溶液中被氧化为 Mn⁴⁺, 并与甲醛脎生成棕色络合物。该络合物在 470 nm 波长处测量吸光度。在一定浓度范围内, 试样待测物浓度与吸光度呈线性关系, 仪器根据工作曲线计算锰测试结果。

1.2 自动分析仪系统组成。锰的水质快速监测自动分析仪主要由进样模块、消解模块和检测模块三部分组成。

1.2.1 进样模块。采用柱塞泵, 以空气为动力, 仪器将试样和试剂按比例通过顺序注射自动载入消解模块中。这部分由进样管路(标样管、水样管及试剂管路)、计量进样单元(电磁阀组、液位管、柱塞泵等组成)。

1.2.2 消解模块。利用高温高压消解, 在强酸或强碱的环境下来达到快速消解复杂物质的目的, 消解温度最高可达到 150℃。

1.2.3 检测模块。由光源和检测器构成, 工作过程中将特定波长的光信号转为电信号。这部分一般由光源、光敏、光程 30 mm 石英检测池)、流路控制模块、数据处理、显示及存储单元等组成。

1.3 实验设计。

1.3.1 主要仪器与试剂。LFS-2002 (Mn) (湖南力合科技有限公司); ZKSM-2014、(Mn) (杭州谱育科技发展有限公司); 5B-3B (V8) 多参数水质分析测试仪 (瑞士梅特勒托利多公司); Agilent 5100VDV 电感耦合等离子体质谱仪 (美国 Agilent 公司); ME204 电子天平 (瑞士梅特勒托利多公司);

实验用超纯水制备系统 (法国 Elga 公司)。

所有器皿均用 HNO₃ (1+9) 浸泡 24h, 再用自来水和超纯水分别冲洗 3 次, 待用。

消解液 (取 100ml 浓硝酸, 加入到 600ml 水中, 搅拌均匀, 密闭贮存于塑料瓶中); 显色剂 (称取 20g 盐酸羟胺 (HONH₃Cl) 溶解在 200ml 水中, 加 10ml [35% (m/V)] 甲醛 (HCHO) 溶液 (ρ₂₀=1.08g/ml), 用水稀释至 400ml, 混匀, 密闭贮存于玻璃瓶中)。

中和液 (称取氢氧化钠 (NaOH) 80g 于 500ml 水中, 再向其中加入乙二胺四乙酸二钠二水合物 (C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂·2H₂O) 25g, 溶解、混匀, 密闭贮存于塑料瓶中; 复杂水样需要消解的, 中和液为: 称取

120g 氢氧化钠于 500ml 水中, 再向其中加入 25g 乙二胺四乙酸二钠二水合物, 溶解、混匀, 密闭贮存于塑料瓶中)。

掩蔽剂 (称取 25g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于 500ml 水中, 待溶液完全冷却后, 再加入 50g 盐酸羟胺 (HONH₃Cl), 溶解、混匀, 密闭、低温、避光贮存于塑料瓶中)。

锰标准溶液 (购买国家生态环境部标准样品研究所标准溶液, 根据要求配置成所需要的浓度); 所用试剂均使用符合国家标准分析纯或优级纯试剂。

1.3.2 样品测定。为检验分析仪性能, 结合项目设计需求对分析仪进行测试。开机后, 先让仪器预热稳定, 再进行工

作参数设定,根据仪器灵敏度或试样的浓度范围配制标准系列溶液,按仪器测量条件由低到高质量浓度顺序测定标准溶液的吸光度。以锰标准系列质量浓度为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,建立校准曲线。按照与校准曲线的建立相同的条件,进行试样的测定。为实现锰的准确测量和质控评价,需实现水样、质控样、试剂等液体的准确计量,同时需要控制良好的测量条件。

2 结果与讨论

2.1与标准方法条件比较。采用传统分析测试时测定水质中锰通常需要较长时间,操作比较繁琐,全部依靠人工完成。本文方法与各标准方法的条件和操作如表1所示。由表1可以看出,本方法可以非常快捷地测定水质中锰含量,而且不需要中间许多的转移步骤,大大降低了人工成本,提高了测定效率。

2.2测试。

2.2.1检出限测试。按照《环境监测分析方法标准制修订导则》(HJ168)的要求,选择合适样品,平行测试七次,测定结果按照公式(1)进行计算其检出限。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (1)$$

式中:MDL-----方法检出限;

n-----样品平行测定次数;

t-----自由度为n-1,置信度为99%时t分布(单侧),(n=7时,t=3.143);

S-----n次平行测定的标准偏差。

当取样体积为10.0ml时,锰的方法检出限为0.004mg/L,测定下限为0.016mg/L。

2.2.2精密度测试。对采集的地表水、湖泊水、工业废水1、工业废水2等四种实际水样,按照自动分析仪器设定程序,平行测定6次,分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数,试验结果如表3所示。

实验结果表明:实验室分别对锰含量为0.519mg/L、0.142mg/L、0.051mg/L和0.028mg/L的两种工业废水、一种地表水和一种湖泊水样品进行6次重复测定,相对标准偏差分别为1.2%、1.9%、9.2%和2.5%,精密度符合检测要求,自动分析仪具有良好的测量重复性。

2.2.3标准物质核查质控。通过标准物质核查测试,比较分析测试结果正确

值和不确定度范围,可实现自动分析仪系统的测量稳定性评价。实验中对水质锰的有证标准样品(202523、202506)进行6次重复测定^[11],测定结果见表4。

表4 标准物质正确度测定结果

平行号	202523	202506	
测定结果 mg/L	1	1.42	0.354
	2	1.41	0.363
	3	1.42	0.358
	4	1.41	0.354
	5	1.40	0.354
	6	1.41	0.353
平均值 mg/L	1.41	0.356	
标准值 mg/L	1.41	0.354	
标准值范围 mg/L	1.41±0.06	0.354±0.0	
相对误差%	0	0.6	

实验结果表明:测定结果均在不确定度范围内,相对误差分别为0、0.6%。

2.2.4实际样品及加标回收测试。水样加标回收率测试,分析测试结果的准确性可实现分析仪器系统对水样的适应性和测量结果的可靠性评价^[9-10]。采集湖泊水和工业废水2种水样,按照自动分析仪器设定程序,每类样品平行测定6次,并进行加标回收测定(平行测定6次)^[12]。分别计算不同类型样品的平均值和加标回收率,测试数据见表5。

表5 加标回收率测试数据

平行样品编号	实际样品1		实际样品2		
	湖泊水	湖泊水加	工业废水	工业废水加标	
测定结果 (mg/L)	1	0.043	0.094	0.186	0.372
	2	0.042	0.092	0.182	0.390
	3	0.040	0.092	0.182	0.391
	4	0.047	0.100	0.183	0.388
	5	0.042	0.094	0.186	0.387
	6	0.052	0.103	0.186	0.386
平均值(mg/L)	0.044	0.096	0.184	0.386	
加标量μ(mg/L)	0.05		0.2		
标准偏差 S(mg/L)	0.0042		0.0063		
相对标准偏差 RSD(%)	4.4		1.6		
加标回收率 P(%)	103		101		

实验结果表明:实验室对锰含量为0.044mg/L、0.096mg/L的样品进行了加标分析测定,加标回收率分别为103%、101%,仪器的加标回收质控正确性较高。

3 结论

本文针对实验室测定水质中锰含量耗时耗力,锰的传统水质在线分析仪长时间无人值守运行过程中,由于各类客观原因导致分析仪运行状态不确定、测试结果可信度难以评判、无法便携使用等

问题,设计研究了一种基于甲醛肟分光光度法原理的水质中锰的快速测定方法,选用锰的新型便携式水质自动分析仪,结合仪器测量原理,通过选择最佳测量条件,引入可控的质量管理手段,使分析仪在实现传统测量分析的基础上,实现标样核查、加标回收率测试等多种质控测试,为快速测定水质中锰的含量提供仪器和方法依据^[13]。实验表明,这种新的测定方法测试重复性好,质控评价结果可信度高,可较好地适用于水环境中锰的快速监测,具有良好的实用价值和推广意义。

【参考文献】

[1]GB3838-2002.地表水环境质量标准[S],2002.

[2]HJ/T344-2007.水质锰的测定甲醛肟分光光度法(试行)[S],2007.

[3]GB11906-1989.水质锰的测定高碘酸钾分光光度法[S],1989.

[4]GB11911-1989.水质铁、锰的测定火焰原子吸收分光光度法[S],1989.

[5]HJ776-2015.水质32种元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法[S],2015.

[6]HJ700-2014.水质65种元素的测定电感耦合等离子体质谱法[S],2014.

[7]穆岩,王晓楠.地表水水质自动监测数据有效性探讨[C].中国环境科学学会.2013中国环境科学学会学术年会论文集(第四卷).中国环境科学学会:中国环境科学学会,2013:334-338.

[8]陈江,常艳春,马鑫雨.环境监测站如何通过盲样和加标回收考核[J].黑龙江环境通报,2014,38(02):58-60.

[9]张淑兰,陈琪.加标回收在水质分析中的应用及回收率计算方法[J].工程技术(引文版),2016,(05):00217.

[10]国家环境保护总局.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002:224-227.

[11]傅妍芳,邓金花.水中锰的快速测定方法的研究[J].广东化工,2010,37(5):200.

[12]吕琳琳.水中锰钴镍铅快速测定的方法研究[D].东北大学硕士学位论文,2006.

[13]虞精明,谢勤美.高碘酸钾常温快速显色法测定水中锰[J].中国公共卫生,1994(04):179.