

测定率在水环境检测中的应用探讨

付常璐, 范炎录, 栾 雯

(烟台市水文中心, 山东 烟台 264000)

【摘 要】在水环境检测方法中存在绘制校准曲线和样品的测定过程存在差异的情况。文章以氰化物的测定为例, 利用测定率校正由此产生的系统误差, 提高检测结果的准确性。结果表明: 通过 HJ484-2009 分光光度法进行水中氰化物测定时, 测定率还原法是一种有效的改进方法, 经还原后, 检测的准确度得到有效提高。

【关键词】测定率; 氰化物; 校准曲线; 水环境检测

【中图分类号】 X832

【文献标志码】 A

【文章编号】 1009-6159(2025)-02-0076-04

Discussion on the Application of Determination Rate in Water Environment Detection

FU Changlu, FAN Yanlu, LUAN Luan

(Hydrology Center of Yantai Municipality, Yantai, Shandong 264000, China)

Abstract: There are differences in the process of drawing calibration curve and sample determination in water environment detection methods. Taking the determination of cyanide as an example, this paper shows the process of correcting the resulting systematic error by using the determination rate to improve the accuracy of the detection result. The results show that the rate reduction method is effective for the determination of cyanide in water by HJ484-2009 spectrophotometry, and the accuracy of the detection is effectively improved after reduction.

Key words: Determination rate; Cyanide; Calibration curve; Water environment monitoring

水质检测项目的测定中, 某些样品的标准曲线不经过预处理直接用标准溶液进行配制, 而样品则需要进行预处理。在预处理过程中, 样品的损失是不可避免的, 则检测结果比实际含量偏低。其中, 最典型的项目为 HJ484-2009 中用分光光度法进行氰化物的测定和 HJ637-2018、HJ970-2018 中石油类的测定。前者采用蒸馏方式对样品进行预处理, 后者则采用萃取方式对样品进行预处理。

文章以氰化物的测定为例进行测定率及其应用的说明。HJ484-2009 异烟酸—吡啶啉酮分光光度法对水质样品中氰化物进行测定时, 校准曲线是直接由氰化物标准溶液配制(不蒸馏), 而样品的检测则采用蒸馏的方法对水样进行预处理。在样品蒸馏过程中, 蒸馏装置的密闭性、玻璃仪器的吸附、氰化物的释放率和吸收率等, 都是导致氰化物不能完全被蒸馏的因素, 从而影响检

测结果的准确性。一般来说, 检测结果会偏低, 且浓度越小偏离程度越大。

该类误差为系统误差, 且在相同的实验条件下, 误差呈现为高度的一致性。为降低该类情况造成的偏差, 此时可对不同含量的样品进行测定, 绘制样品含量与测定率的还原曲线, 对检测结果进行测定率还原, 提高检测值的准确性。

1 设备与试剂

1.1 仪器设备

1) 分光光度计。普析通用 TU1810 紫外可见分光光度计。

2) 蒸馏设备。济南盛泰电子科技有限公司智能一体化蒸馏仪。

3) 玻璃量器。经检定 A 级的玻璃量器。

收稿日期: 2024-10-15

作者简介: 付常璐(1983—), 女, 工程师

1.2 试剂和材料

所用试剂均按照 HJ484-2009 配制,所用实验用水为新制备的不含氰化物和活性氯的去离子水。

- 1)氢氧化钠溶液。浓度分别为 1 g/L、10 g/L、20 g/L。
- 2)磷酸盐缓冲溶液,pH=7。
- 3)氯胺 T 溶液浓度为 10 g/L。
- 4)异烟酸—吡唑啉酮溶液。
- 5)氰化物标准使用溶液浓度为 1.00 mg/L。
- 6)乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)溶液浓度为 100 g/L。
- 7)磷酸浓度为 1.69 g/ml。

2 实验过程及测试数据

按照 HJ484-2009 异烟酸—吡唑啉酮分光光度法中校准曲线的绘制方法,绘制校准曲线,同时配制与校准曲线相同含量的样品,代替水样按样品测定步骤进行蒸馏,测定其含量,并与标准值进行比较,计算测定率(测定值与标准值的比值)。为保证数据的可靠性与再现性,本试验过程分 10 批次进行,且每批次不得在同一天内进行。

2.1 校准曲线的绘制

1)取 6 支 25 ml 具塞比色管,分别加入 1.00 mg/L 氰化钾标准使用溶液 0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、3.00 ml、4.00 ml、5.00 ml,再加入 1 g/L 的氢氧化钠溶液至 10 ml,氰化物含量依次为 0.00 μg、1.00 μg、2.00 μg、3.00 μg、4.00 μg、5.00 μg。

2)向各管中加入 5.0 ml 磷酸盐缓冲溶液,混匀,迅速加入 0.20 ml 氯胺 T 溶液,立即盖塞子,混匀,放置 3~5 min。

3) 向各管中加入 5.0 ml 异烟酸—吡唑啉酮溶液,混匀。加水稀释至标线,摇匀。在 25~35 ℃ 的水浴装置中放置 40 min,立即比色。

4)在 638 nm 波长处,用 10 mm 比色皿,以试剂空白作参比,测定吸光度。每天做一批次,检测数据记录见表 1。

2.2 相同含量样品蒸馏测定

1)取 6 支 500 ml 蒸馏瓶,分别加入氰化钾标准使用溶液 0.00 ml、10.00 ml、20.00 ml、30.00 ml、40.00 ml、50.00 ml,加蒸馏水稀释至 200 ml。此时氰化物的含量依次为 0.00 μg、10.0 μg、20.0 μg、

表 1 校准曲线测定数据(吸光度)

批次	氰化物含量/μg					
	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
1	0	0.148	0.299	0.443	0.600	0.753
2	0	0.148	0.300	0.448	0.595	0.756
3	0	0.145	0.296	0.440	0.573	0.738
4	0	0.138	0.285	0.438	0.612	0.742
5	0	0.147	0.312	0.449	0.603	0.748
6	0	0.149	0.301	0.443	0.600	0.751
7	0	0.145	0.319	0.445	0.599	0.755
8	0	0.146	0.282	0.432	0.589	0.731
9	0	0.145	0.295	0.436	0.605	0.761
10	0	0.147	0.303	0.451	0.595	0.748

30.0 μg、40.0 μg、50.0 μg。

2) 往接收瓶内加入 10 ml 浓度为 10 g/L 氢氧化钠溶液作为吸收液,检查蒸馏装置的密闭性,确保馏出液导管下端要插入吸收液液面下,使其吸收完全。

3)将 10 ml EDTA-2Na 溶液加入蒸馏瓶内,再迅速加入 10 ml 磷酸,立即盖好瓶塞,打开冷凝水,打开电炉,由低档逐渐升高,馏出液以 2~4 ml/min 速度进行加热蒸馏。

4)接收瓶内试样体积接近 100 ml 时,停止蒸馏,用少量水冲洗馏出液导管,取出接收瓶,用水稀释至标线。

5) 分别吸取 10.00 ml 蒸馏液于 25 ml 具塞比色管中。

6)按 2.1 中 2)~4)步骤进行操作,每天做一批次,检测数据记录见表 2。

表 2 蒸馏后测定数据(吸光度)

批次	氰化物含量/μg					
	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
1	0.000	0.138	0.282	0.434	0.574	0.730
2	0.000	0.136	0.281	0.428	0.582	0.736
3	0.000	0.132	0.273	0.418	0.564	0.722
4	0.000	0.131	0.276	0.425	0.580	0.732
5	0.000	0.140	0.281	0.430	0.584	0.733
6	0.000	0.133	0.277	0.427	0.584	0.738
7	0.000	0.137	0.281	0.430	0.577	0.743
8	0.000	0.131	0.273	0.431	0.584	0.729
9	0.000	0.131	0.278	0.426	0.588	0.742
10	0.000	0.137	0.279	0.429	0.579	0.734

对蒸馏时取氰化钾标准溶液体积的说明:因为蒸馏后体积为 100 ml,取 10 ml 进行检测。要制

作与校准曲线相同含量的样品, 加入到蒸馏样品的标准溶液体积应为绘制校准曲线时的 10 倍。

3 数据处理

分别用 HJ484-2009 标准中的结果计算法和测定率还原法对上述数据进行处理和对照分析。

3.1 HJ484-2009 标准结果计算法

1) 数据处理过程。对 10 批次的校准曲线进

行线性拟合, 并将当天蒸馏后的样品吸光度代入, 计算氰化物的含量和测定率(测定值与标准含量的比例), 公式如下:

$$y=a+bx \tag{1}$$

式中: x 为氰化物含量, μg ; y 为吸光度; a 为校准曲线截距; b 为校准曲线斜率。

将数据处理结果记入表 3 中。

2) 结果分析。从表 3 中测定值与标准值的比

表 3 数据处理结果表

批次	线性参数			测定值				
	a	b	r	氰化物含量/ μg				
1	-0.002 24	0.150	0.999 9	0.932	1.89	2.90	3.83	4.87
2	-0.001 86	0.151	0.999 9	0.916	1.88	2.86	3.88	4.90
3	-0.000 24	0.146	0.999 7	0.904	1.87	2.86	3.86	4.94
4	-0.000 833	0.151	0.999 4	0.923	1.88	2.87	3.90	4.90
5	0.001 857	0.150	0.999 8	0.922	1.86	2.86	3.88	4.88
6	-0.001	0.15	0.999 9	0.893	1.85	2.85	3.90	4.93
7	0.001 24	0.150	0.999 5	0.903	1.86	2.85	3.83	4.93
8	-0.003 38	0.147	0.999 8	0.916	1.88	2.96	4.00	4.99
9	-0.006 76	0.152	0.999 6	0.905	1.87	2.84	3.91	4.92
10	0.000 286	3.7371	1.000	0.915	1.86	2.87	3.87	4.91
平均值				0.913	1.87	2.87	3.89	4.92
标准值				1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
测定率				91.30%	93.50%	95.67%	97.25%	98.40%

较可以发现, 测定值均小于标准值, 且含量越低, 与标准值的偏差越大。也就是说, 含量越低, 蒸馏过程对检测准确性的影响越大。

3.2 测定率还原法处理

通过实验可以发现, 检测值与标准值的偏差是由于校准曲线的绘制过程与样品的测定过程不一致造成的, 为提高检测的准确性, 可以通过测定率还原法来消除这种偏差。

蒸馏过程产生的误差是系统误差, 测定率还原法是根据实验确定不同含量测定值与标准值的相关关系, 绘制含量—测定率还原曲线, 检测时将测定值通过还原曲线进行处理, 得到样品的还原含量。

1) 还原曲线绘制。以表 3 数据为基础, 以氰化物含量的标准值为横坐标, 测定率为纵坐标, 将数值点绘制在坐标上。分别采用线性拟合、二次多项式拟合和三项多项式拟合的方式绘制拟合曲线, 如图 1~3。

从图 1~3 可以看出, 相较于线性拟合, 二次和三次多项式拟合更符合数据点分布状态。在

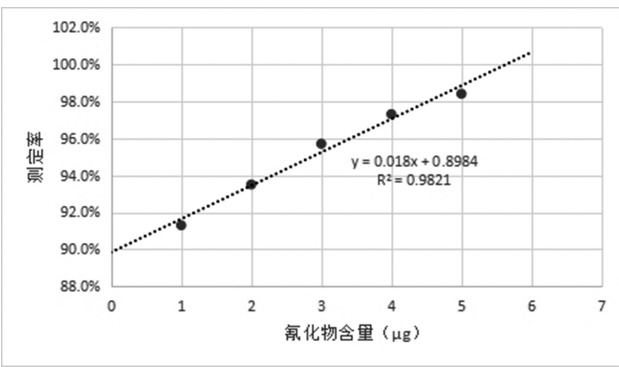


图 1 线性拟合还原曲线图

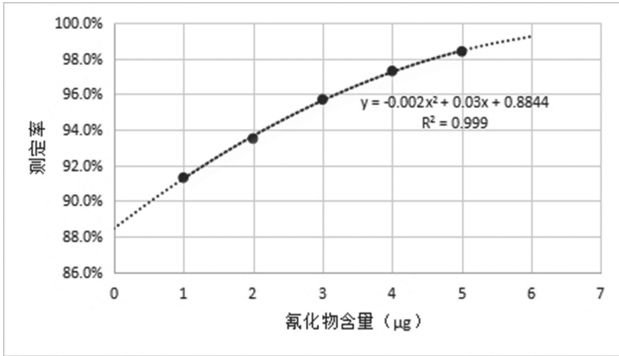


图 2 二次多项式拟合还原曲线图

R^2 相差不大的情况下, 为方便计算, 采用二次多

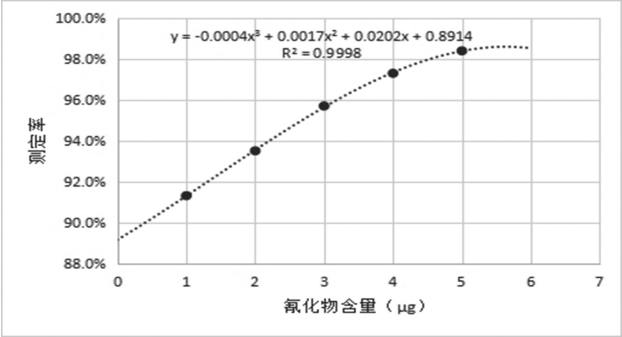


图3 三次多项式拟合还原曲线

项式拟合还原曲线进行计算。

$$y=-0.002x^2+0.03x+0.8844 \tag{2}$$

式中: x 为氰化物含量, μg; y 为测定率。

2)数据还原。将蒸馏后的测定数据用拟合方程(2)进行计算,将测定值代入方程 x 得到测定率 y,以测定值除以测定率得到样品还原含量,样品还原含量和标准值的比值得到还原后的测定率。因篇幅限制,这里仅列出含量为 1.00 μg 标准值的数据进行还原,见表 4。

表 4 含量 1.00μg 标准值的数据还原表

批次	测定值/μg	测定率/%	样品还原含量/μg	还原后测定率/%
1	0.932	91.06	1.023	102.3
2	0.916	91.02	1.006	100.6
3	0.904	90.99	0.9935	99.35
4	0.923	91.04	1.014	101.4
5	0.922	91.04	1.013	101.3
6	0.893	90.96	0.9818	98.18
7	0.903	90.99	0.9925	99.25
8	0.916	91.02	1.006	100.6
9	0.905	90.99	0.9946	99.46
10	0.915	91.02	1.005	100.5
平均值		91.01	1.003	100.3

按相同方法对所有数据进行统计分析,各含量值的还原后测定率范围见表 5。

表 5 数据还原表

标准值/ μg	测定平 均值/μg	测定率范围	样品还原 平均含量/μg	还原后测 定率范围
1.00	0.913	89.3%~93.2%	1.003	98.2%~102.3%
2.00	1.87	92.5%~94.5%	2.003	99.1%~101.2%
3.00	2.87	94.7%~98.7%	3.010	99.3%~103.2%
4.00	3.886	95.7%~100%	4.003	98.7%~102.8%
5.00	4.917	97.4%~99.8%	4.999	99.1%~101.4%

3)数据还原分析。根据还原前后所得到的含量与标准值相比,还原前的测定率范围为 89.3%~100.0%,还原后测定率范围为 98.2%~

103.2%。

由以上数据分析可以看出,数据还原前,氰化物的检测结果偏小,而且氰化物含量越小,检测结果相对偏差越大;数据还原后,检测结果的分布规律接近标准值的正态分布,即检测过程导致的系统误差通过测定率还原得到了有效修正。

4 结 语

4.1 测定率在检测中应用的可行性

通过 HJ484-2009 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法进行氰化物测定实验可知,测定率还原法是一种有效的改进方法,可应用于实际检测工作,适用于样品需要前处理而校准曲线不经过前处理的项目。经还原后,检测的准确度得到有效提高。同时使用该方法时绘制的测定率还原曲线中的测定率是经过多次测定后使用其平均值,因此该方法可较大程度避免偶然误差,有着较高的可靠性。

4.2 测定率还原需注意问题

1)由于使用的仪器和实验室环境等因素的不同,不同实验室的测定率曲线肯定不尽相同,因此不同的实验室还原曲线必须通过本实验室不少于 10 个批次的实际测定结果进行绘制,而不能借用其它实验室的还原曲线。当本实验室测试条件发生变化时(蒸馏装置改变等),也需要重新绘制还原曲线。

2)为保证还原曲线的有效性,可适当加密还原曲线上的检测点,尤其是所在实验室常用浓度范围应重点加密。

3)还原曲线的选择根据实际情况,也可采用三次多项式曲线进行计算。

参考文献

[1] 胡承正,周详,缪灵.理论物理概论:上[M].武汉:武汉大学出版社,2010:112.

[2] 雷光春.综合湿地管理:综合湿地管理国际研讨会论文集[C].北京:海洋出版社,2012.

[3] 黄思远,叶晓勇,吴赛,冯子妍,等.蒸馏法对含铁氰化物废水总氰测定结果的影响因素研究[J].化学世界,2010,(Z1):170~171.

[4] 索有芳.氰化物标准物质不同浓度精确测定方法探讨[J].青海环境,2012,24(3):142~144.

[5] 许卫娟.异烟酸-吡唑啉酮光度法测定水质中总氰化物的有关问题探讨[J].环境科学导刊,2014,33(1):101~102.

(责任编辑 崔春梅)