

分析测试

全自动流动注射分析仪 测定医疗废水中的挥发酚

王娟^{1,2*}, 何苏³, 冯兰慧^{1,2}, 韩瑞^{1,2}, 张璐璐^{1,2}, 孙佳^{1,2}

(1. 河南省地质局地质灾害防治中心, 河南 郑州 450012;
2. 自然资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室, 河南 郑州 450012;
3. 黄河水利委员会河南水文水资源局, 河南 郑州 450007)

摘要: 基于流动注射分析技术, 建立一种检测医疗废水中挥发酚方法。通过优化试验条件, 使方法在 0~0.5 mg/L 浓度范围内线性良好。挥发酚的相对标准偏差为 1.97%~3.38%, 相对误差为 -0.98%~1.39%; 对实际水样中加标回收率为 96.9%~101.2%。结果表明, 该方法与标准检测方法相比, 不仅灵敏度、准确度高, 而且缩短了检测时间, 还能避免检测人员与医疗废水过度接触, 具有显著优势。

关键词: 全自动流动注射分析仪; 医疗废水; 挥发酚; 操作简便; 显著优势

中图分类号: O657.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)08-0235-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.038

Determination of volatile phenols in medical wastewater by automatic flow injection analyzer

WANG Juan^{1,2*}, HE Su³, FENG Lan-hui^{1,2}, HAN Rui^{1,2}, ZHANG Lu-lu^{1,2}, SUN Jia^{1,2}

(1. The Prevention and Control Center for the Geological Disaster of Henan Geological Bureau, Zhengzhou 450012, China; 2. Key Laboratory of Precious Metals Analysis and Exploration Technology, Ministry of Natural Resources, Zhengzhou 450012, China; 3. Yellow River Conservancy Commission Hydrology and Water Resources Bureau of Henan, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: In this paper, a method for detecting volatile phenols in medical wastewater was established based on flow injection analysis technology. By optimizing the test conditions, the method exhibited a good linearity in the concentration range of 0~0.5 mg·L⁻¹. The relative standard deviation of volatile phenols ranged from 1.97% to 3.38%, and the relative error ranged from -0.98% to 1.39%. The standard addition recovery rate in actual samples ranged from 96.9% to 101.2%. The results show that compared with the standard method, this method not only has high sensitivity and accuracy, but also shortens the detection time, and avoids excessive contact between inspectors and medical wastewater, demonstrating significant advantages.

Key words: automatic flow injection analyzer; medical wastewater; volatile phenols; convenient operation; significant advantages

挥发酚是废水中的常见污染物,低浓度可导致水体发黑、发臭,高浓度会导致水生生物死亡,还能通过食物链富集危害人体健康^[1-6]。医疗废水中的挥发酚主要来源于医院化验室、实验室在进行化学分析、试剂配制或生物实验过程中使用的酚类物质,这些物质随废水直接排出;此外部分药品中含有酚类结构,在使用或处置过程中会产生含酚废水。虽然挥发酚在医疗废水中一般浓度较低,但因毒性大,仍需严格控制^[7]。根据《医疗机构水污染物排放标准》(GB 18466—2005)^[8]规定,挥发酚最高允许排

放浓度为 0.5 mg/L;《地表水环境质量标准》(GB/T 14848—2017)^[9]规定,挥发酚限值仅为 0.001 mg/L,其限量水平低,因此对医疗废水中挥发酚的检测方法灵敏度和准确度要求较高。目前,《医疗机构水污染物排放标准》(GB 18466—2005)中规定医疗废水中挥发酚检测方法为《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》(HJ 503—2009)^[10]。该方法需要经过蒸馏、三氯甲烷萃取、比色等步骤,操作过程繁杂;有机试剂消耗量大且有毒;并且试验过程中影响检测结果准确性的因素较多,因此该方法准

收稿日期:2026-04-15;修回日期:2026-05-25

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1804805);黄河水利委员会 2023 年度科技计划项目(R202308)

作者简介:王娟(1983-),女,硕士,高级工程师,研究方向为水质分析、矿冶分析,通讯联系人, wangjuanlanbing@126.com。

准确度、灵敏度低^[11]。所以亟需建立一种操作简单、准确度高、安全快速的检测方法适合大批量医疗废水中挥发酚的检测。

本文中采用全自动流动注射分析仪,建立了一种测定医疗废水中挥发酚的方法。实验结果表明,此方法检出限低、准确度高、操作简单、检测时间短;可有效提高检测效率,为快速、准确地检测医疗废水中挥发酚提供了新思路。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

BDFIA-8000 全自动流动注射分析仪-挥发酚检测仪(北京宝德仪器有限公司):波长为 510 nm;流通池为 1 cm;清洗时间为 60 s,进样时间为 140 s,样品周期为 200 s,到达阀时间为 290 s,出峰时间 10 s,峰宽 35 s,蠕动泵转速 35 r/min。

G-9 分光光度计(上海让奇仪器科技有限公司):精度为 0.000 1;BSA124S 电子天平(北京赛多利斯科仪器有限公司):精度为 0.001 g;PHSJ-6L pH 计(上海雷磁):精度为 0.001 pH;MK-22LR 离心机(湖南迈克实验仪器有限公司);Milli-Q® EQ7008 超纯水机(德国默克公司)。

挥发酚标准溶液: $c(\text{挥发酚}) = 1\ 000\ \text{mg/L}$, GBW(E)080241,中国计量科学研究院;挥发酚标准样品: $c(\text{挥发酚}) = (0.083\ 7 \pm 0.005\ 7)\ \text{mg/L}$, GSB 07-3180—2014(200357),生态环境部标准样品研究所; $c(\text{挥发酚}) = (0.120 \pm 0.010)\ \text{mg/L}$, GSB 07-3180—2014(200360),生态环境部标准样品研究所; $c(\text{挥发酚}) = (0.063\ 2 \pm 0.004\ 4)\ \text{mg/L}$, GSB07-3180—2014(200359),生态环境部标准样品研究所。

磷酸(优级纯,天津科密欧化学试剂有限公司)、4-氨基安替比林(分析纯,CNW Technologies GmbH)、铁氰化钾(优级纯,天津科密欧化学试剂有限公司)、过硫酸钾(优级纯,北京化学试剂公司)、硼酸(优级纯,北京化学试剂公司)、氯化钾(优级纯,国药集团化学试剂有限公司)、氢氧化钠(优级纯,国药集团化学试剂有限公司),所有试剂根据需要现用现配,使用前超声脱气 20 min。

1.2 标准曲线绘制

吸取挥发酚标准储备液,用 1 g/L 的 NaOH 溶液逐级稀释为 0、0.002、0.008、0.016、0.020、0.040、0.100、0.200、0.500 mg/L 9 个不同浓度的标准系列溶液,全自动流动注射分析仪-挥发酚检测仪测定,绘制标准曲线。

1.3 样品预处理及测定

取医疗废水样品 200 mL 于 250 mL 离心杯中。向其中依次加入 3.5 g/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 10 mL, 10 g/L CuSO_4 溶液 10 mL 和 0.2 g 粒状氢氧化钠,搅拌混匀,以 1 000 r/min 的速度离心 10 min,静置 5 min,取上清液,经 0.22 μm 滤膜过滤,按照仪器工作条件测定。

2 结果与讨论

2.1 干扰及消除干扰实验

医疗废水基体复杂,挥发酚通常含量较低,但样品中干扰物却很多^[12],如胶体、悬浮物、余氯、硫化物等。并且挥发酚不稳定,若样品未经预处理除干扰,则检测结果不准确。

取 3 种不同来源的医疗废水样品各 200 mL,按照 1.3 的步骤进行预处理。分别对预处理前、后样品进行加标回收试验,计算回收率,结果见表 1。

表 1 样品预处理前、后对比 %

	空白	样品 1	样品 2	样品 3
回收率(未处理样品)	96.9	120.3	116.7	90.2
回收率(预处理样品)	96.6	94.7	105.1	98.6

由表 1 可知,未经预处理的样品,加标回收率偏高或偏低。若医疗废水中胶体和悬浮物含量较高,会导致吸光度偏高,从而使峰面积偏高,测定结果偏大;若医疗废水中余氯含量较高,余氯与样品中的挥发酚发生反应,导致结果偏低;若医疗废水中硫化物含量较高,硫化物会在酸性环境下生成硫化氢,并同挥发酚一起随水蒸气被蒸馏出来,进入吸收液,在碱性环境下与氧化剂反应,从而使样品测定结果偏低^[13-14]。而经过预处理后的样品回收率在 94.7%~105%之间,说明预处理效果良好。

2.2 氧化剂种类的选择

在流动注射-4-氨基安替比林分光光度法中,氧化剂能促进酚类物质与 4-氨基安替比林的显色反应,从而提高检测准确性和灵敏度。因此,氧化剂的氧化能力和稳定性至关重要。

试验选择了铁氰化钾和过硫酸钾 2 种强氧化剂作对比试验。分别配制了浓度为 0.2% 的铁氰化钾和过硫酸钾溶液,将其放置 1、3、7、14、21、28 d,使用不同放置时间下的 2 种氧化剂,测定标准样品 GSB 07-3180—2014(200359) 和空白的浓度。结果见表 2。

表 2 氧化剂的种类和放置试测定的影响

时间/d	铁氰化钾/(mg·L ⁻¹)		过硫酸钾/(mg·L ⁻¹)	
	C _{空白}	C _{标准样品}	C _{空白}	C _{标准样品}
1	0.000	0.062	0.000	0.059
3	0.000	0.059	0.000	0.063
7	0.001	0.065	0.000	0.062
14	0.003	0.069	0.000	0.064
21	0.004	0.071	0.000	0.063
28	0.004	0.085	0.000	0.067

由表 2 可以看出,铁氰化钾溶液放置时间越长,空白溶液的测定结果越高。铁氰化钾溶液放置 3 d,空白溶液的测定结果超过《地表水环境质量标准》(GB/T 14848—2017) I 类水和 II 类水的限值。铁氰化钾溶液放置 28 d,溶液就由浅黄色变成棕色。而过硫酸钾在放置了 28 d 后,空白溶液的测定浓度仍然很低。说明过硫酸钾比铁氰化钾稳定性好。

铁氰化钾溶液放置 14 d 后,标准样品的测定浓度超出不确定度,而过硫酸钾在放置了 28 d 后,测定标准样品依然准确。说明过硫酸钾溶液相较铁氰化钾稳定性好,氧化能力强。此外,铁氰化钾在实验中可能产生剧毒氢氰酸气体^[15]。因此,实验确定过硫酸钾作为氧化剂。

2.3 蒸馏试剂浓度的影响

磷酸作为蒸馏试剂,其浓度直接影响样品中结合酸的分离效率,也影响分析过程对样品色、浊、金属离子及苯胺类化合物的抗干扰能力。分别配制体积分数为 5%、10%、20%、30%、40%的磷酸溶液,用标准样品 GSB 07-3180—2014(200359)对空白和实样进行加标回收,计算回收率,结果见图 1。

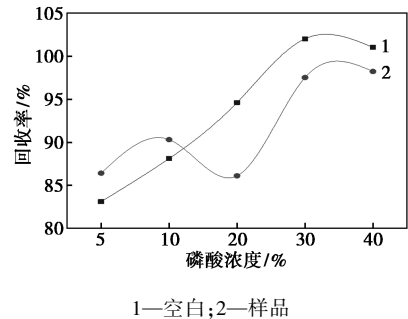


图 1 磷酸浓度对测定结果的影响

结果表明,当磷酸浓度小于 20% 时,标样测定结果偏低;当磷酸浓度大于 20% 时,标样测定结果准确且稳定;当浓度为 20% 时,实样回收率较低,实验体系对样品的抗干扰程度较弱。基于数据准

确与节约试剂等角度分析,确定磷酸最佳浓度为 30%。

2.4 到达阀时间的影响

到达阀时间是指样品从注入进样口到被阀切换进入反应流路的时间。它影响峰形和结果的准确性、灵敏度。若到达阀时间过短,可能导致样品未完全进入反应盘管,从而降低信号强度。并且高浓度样品可能残留在系统中,造成后续空白或低浓度样品出现假阳性;若到达阀时间过长,可能因样品在管路中发生扩散而降低响应值。设置到达阀时间为 240~340 s,考查到达阀时间对峰面积的影响,结果见图 2。

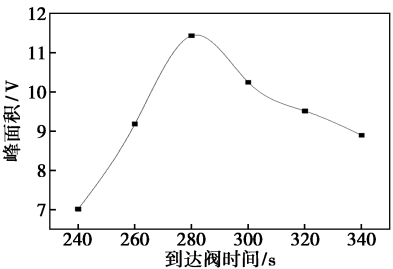


图 2 到达阀时间对峰面积的影响

由图 2 可知,到达阀时间为 280 s 时,样品测得的峰面积最大,即方法灵敏度最高。

2.5 标准曲线及方法检出限

依照 1.1 中的参数程序,分别取标准曲线系列溶液,按照浓度由低到高的顺序依次进样、测定,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。标准曲线线性方程: $A = 200.83C - 0.4387$, $R = 0.9999$,结果见表 3。

表 3 标准曲线测定结果

序号	1	2	3	4	5
峰面积(吸光度)A	0.338	0.834	2.10	3.74	4.42
浓度 C/(mg·L ⁻¹)	0	0.002	0.008	0.016	0.02
序号	6	7	8	9	
峰面积(吸光度)A	8.48	20.5	40.6	99.98	
浓度 C/(mg·L ⁻¹)	0.04	0.10	0.20	0.50	

由表 3 可知,挥发酚在 0~0.5 mg/L 浓度范围内线性关系良好,线性相关系数(R)在 0.9995~0.9999 之间。

依据标准方法《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)^[16]的要求,对浓度值为预估方法检出限 3~5 倍的样品进行 10 次重复性测定,按公式(1)计算方法检出限。

$$MDL = t(n-1, 0.99) \times S \quad (1)$$

式中, MDL 为方法检出限; $t(9, 0.99)$ 自由度为 $n-1$ (n 为测定次数 10), 置信度为 99% 时的 t 分布 (单侧) 的系数; S 为 10 次重复性测定的标准偏差。

计算得挥发酚的方法检出限为 0.001 mg/L。明显低于蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法^[4-5], 表明该方法灵敏度高, 满足对医疗废水中挥发酚的检测需求。

表 4 方法的准确度和精密度

标准样品	真值/(mg·L ⁻¹)	测定结果/(mg·L ⁻¹)						相对误差 $RE_i/\%$	相对标准偏差 $RSD/\%$
		1	2	3	4	5	6		
GSB 07-3180—2014(200359)	0.0632±0.0044	0.065	0.064	0.061	0.065	0.060	0.064	-0.05	3.38
GSB 07-3180—2014(200357)	0.0837±0.0057	0.0812	0.0853	0.0844	0.0827	0.0821	0.0816	-0.98	1.97
GSB 07-3180—2014(200360)	0.120±0.010	0.123	0.122	0.124	0.126	0.117	0.118	1.39	2.88

2.7 实际样品测定

选取综合性医院、传染病医院和牙科诊所的医疗废水作为样品, 进行加标回收试验, 分别采用本方法和标准方法《水质挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》(HJ 503—2009) 对每个样品重复测定 6 次, 计算 RSD , 结果见表 5。

表 5 实际样品测定结果

样品	测定值/ (mg·L ⁻¹)	回收率/ %	$RSD_{\text{本方法}}/\%$	$RSD_{\text{标准方法}}/\%$
综合性医院	0.009	98.7	1.77	5.31
传染病医院	0.026	96.9	2.01	3.71
牙科诊所	0.001	101.2	1.65	4.05

由表 5 可知, 3 种样品中挥发酚的加标回收率在 96.9%~101.2% 之间。本方法与标准方法《水质挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》(HJ 503—2009) 的测定结果基本一致。本方法优化了预处理条件、氧化剂的种类和蒸馏试剂的浓度, 采用流动注射-4-氨基安替比林分光光度法测定医疗废水中挥发酚的含量。方法具有灵敏度高、检出限低、分析快速、操作安全等优点, 精密度和准确度均满足质量控制要求, 为医疗废水中挥发酚的快速分析和应急监测提供了新的思路。

3 结论

建立了一种采用流动注射法测定医疗废水中的挥发酚的分析方法。该方法在 0~0.5 mg/L 浓度范围内线性关系良好, 方法检出限为 0.001 mg/L; 相

2.6 方法的准确度和精密度

取低、中、高 3 种不同浓度的标准样品, 连续 6 次平行测定, 计算方法的准确度和精密度, 结果见表 4。挥发酚的相对标准偏差 (RSD) 为 1.97%~3.38%, 相对误差 (RE_i) 为 -0.98%~1.39%, 满足《测量方法与结果的准确度 (正确度与精密度)》(GB/T 6379.2—2004)^[17] 和《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91—2002)^[18] 的质控要求。

对标准偏差为 1.97%~3.38%; 实际样品加标回收率在 96.9%~101.2% 之间, 可满足《医疗机构水污染物排放标准》(GB 18466—2005) 中对挥发酚的检测要求。实验结果表明, 此方法不仅操作简便, 灵敏度、精密度和准确度高, 同时又能避免检测人员与医疗废水过度接触^[19], 降低职业危害风险, 适合基层大批量样品检测, 可为相关机构对医疗废水中挥发酚的检测、处理和污染防治提供技术支撑。

参考文献

- [1] 何大琴, 杜作灵, 朱丹, 等. 不同水质挥发酚测定方法的比对分析[J]. 云南化工, 2025, 52(10): 62-66.
- [2] 陈伙由. 全自动流动注射法与紫外-可见分光光度法检测水中挥发酚的对比研究[J]. 质量与认证, 2025, (7): 56-60.
- [3] 郑延清. 连续流动注射分析法测定水中挥发酚的研究[J]. 山东化工, 2021, 50(16): 110-112.
- [4] 陈琨, 金梅, 李扬, 等. 新型全自动萃取仪测定水中挥发酚的方法研究[J]. 生物化工, 2021, 7(2): 103-106.
- [5] 陈维, 鲍仲涛, 唐君, 等. SKALAR San++ 连续流动注射分析仪测定水中挥发酚的方法验证[J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(8): 7-9.
- [6] 李蒙, 张敏, 张锐青. 连续流动注射法在水中挥发酚检测和验证中的应用[J]. 广州化工, 2023, 51(16): 78-81.
- [7] 李少伟, 贾俊娜. 浅谈我国医院废水现状及处理排放技术[J]. 黑龙江科技信息, 2015, (32): 179-181.
- [8] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB 18466—2005. 医疗机构水污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- [9] 国家环境保护总局. GHZB 1—1999. 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.

(下转第 243 页)

- 种醇胺[J].中国无机分析化学,2012,2(3):47-49.
- [3] 肖时俊,张丹青,黄龙娣.气相色谱法测定化妆品中的乙醇胺[J].广东化工,2011,38(4):144,155.
- [4] 张嫣秋,陆伟英,王嬉巧,等.离子色谱法测定化工废水中有机醇胺类化合物[J].环境监测管理与技术,2020,32(4):48-51.
- [5] 胡玉婷.气相色谱法在助磨剂醇胺类检测中的应用[J].水泥工程,2021,(4):64-66.
- [6] 吴剑霞,张丽,张露,等.气相色谱法测定化妆品中三乙醇胺的含量[J].绵阳师范学院学报,2011,30(2):61-63.
- [7] 李晓睿,姚展之,严方.气相色谱法测定酰胺类表面活性剂及其制品中微量乙醇胺[J].理化检验:化学分册,2015,51(1):50-53.
- [8] 刘波,霍宗利,张婧婧.气相色谱-质谱法同时测定生活饮用水中 10 种乙醇胺类化合物[J].江苏预防医学,2023,34(5):524-527.
- [9] 杜芹芹,王静,史元元.气相色谱-三重四极杆质谱联用法测定工业用三乙醇胺[J].现代化工,2022,42(10):252-256.
- [10] 赵彦伟,李蕊,王海瑞,等.气相色谱-质谱法测定洗涤剂中的乙醇胺类化合物[J].分析实验室,2016,35(1):78-81.
- [11] 王星,王超,蔡天培,等.化妆品中乙醇胺类的 GC-MS 分析[J].分析测试学报,2007,(1):352-354.
- [12] 邓恩鹏,王旭,姜钦夫,等.电镀液中三乙醇胺含量的紫外分析测定[J].辽宁化工,2023,52(2):180-183.
- [13] 吴颖,季红斌.高效液相色谱法测定化妆品中二乙醇胺的量[J].日用化学工业,2013,43(4):317-320.
- [14] 何成,张丽娟,杜宇,等.非抑制离子色谱法测定多种状态进出口化妆品中三乙醇胺的含量[J].中国口岸科学技术,2021,(1):77-81.
- [15] 周旭,王金平,崔成来,等.非抑制离子色谱法测定炼油脱硫液中 N-甲基二乙醇胺[J].石油炼制与化工,2011,42(6):88-92.
- [16] 曾广丰,王志元,谢建军,等.液相色谱-串联质谱法快速测定化妆品中游离的乙醇胺类物质[J].日用化学工业,2024,54(5):614-620.
- [17] 徐慧,迟少云,王晓雯,等.高效液相色谱-串联质谱法测定化妆品中 7 种乙醇胺类化合物的含量[J].理化检验:化学分册,2023,59(10):1168-1173.
- [18] 李秀英,陈伟萍,周朗君,等.分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定水果中 3 种乙醇胺[J].食品安全质量检测学报,2022,13(1):34-39.
- [19] 李慧勇,王海洋,熊小婷,等.液相色谱-串联质谱法测定食品接触材料中 5 种乙醇胺类化合物的迁移量[J].分析测试学报,2018,37(8):930-934.■

(上接第 238 页)

- [10] 环境保护部.HJ 503—2009.水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法[S].北京:中国环境科学出版社,2009.
- [11] 刘冰,刘金蓉,王莹,等.双系统离子色谱法同时检测水中硫化物、氰化物、总磷和总氮[J].中国无机分析化学,2023,13(4):349-355.
- [12] 刘银权,张瑞雨,梁孟军,等.流动注射分析法测定医疗废水中阴离子表面活性剂[J].环境卫生学杂志,2022,12(2):137-140.
- [13] 李小辉,胡家祯,孙慧莹,等.全自动流动注射-分光光度法快速测定土壤中挥发酚的含量[J].理化检验:化学分册,2025,61(12):1428-1432.
- [14] 李小辉,胡新颖,高志军,等.碱溶液提取-流动注射分析仪测定底泥中挥发酚[J].冶金分析,2024,44(12):21-26.
- [15] 杨佳艳.4-氨基安替比林直接分光光度法测定废水中挥发酚方法改进[J].环境科学与管理,2011,36(8):143-146.
- [16] 生态环境部.HJ 168—2020.环境监测分析方法标准制订技术导则[S].北京:中国环境出版社,2020.
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 6379.2—2004.测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法[S].北京:中国标准出版社,2004.
- [18] 国家环境保护总局.HJ/T 91—2002.地表水和污水监测技术规范[S].北京:中国环境出版社,2002.
- [19] 王娟,赵冲,李志伟,等.含金硫铁矿溶金过程中多种硫形态的测定[J].现代化工,2025,45(5):257-261.■

风神轮胎与中科院青岛能源所签署合作协议

近日,风神轮胎与中科院青岛能源所签署专项合作协议,开启为期五年的深度合作。

根据协议,双方将深化党建共建联动机制,统筹谋划中长期创新布局,聚焦橡胶新材料技术攻关、人才联合培养、平台资源共享、科技成果产业化转化等重点领

域协同发力,打通从实验室研发到生产应用的全链条创新通道。双方将立足央企与国有科研院所的使命担当,抢抓行业转型升级机遇,合力打造国资产学研融合示范标杆,为提升国产轮胎产业竞争力注入新动能。

(风神轮胎)