

流动注射分光光度法测定水中硫化物

孙 威, 杨广利, 何滨宇, 封 龙

(淮安市环境监测中心站, 江苏 淮安 223001)

摘 要: 采用流动注射分光光度法测定水中的硫化物, 在酸化条件下, 通过在线蒸馏释放出 H_2S 气体, 在酸性介质中与对氨基二甲基苯胺和三氯化铁反应, 形成亚甲基蓝, 于 660 nm 处比色测定。方法检出限为 0.004 mg/L, 精密度和准确度均较好, 操作简便, 能满足大批量水样及时准确分析的需求。

关键词: 硫化物; 流动注射; 分光光度法; 水质

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2005)06-0032-02

To Detect Sulfide in Water with Flow Injection Spectrophotometry

SUN Wei, YANG Guang-li, HE Bin-yu, FENG Long

(Huai'an Environmental Monitoring Station, Huai'an, Jiangsu 223001, China)

Abstract To detect sulfide in water with flow injection spectrophotometry. Under acid condition, H_2S gas was released and reacted with an indimethyltoluamide and ferro trichloride to get methylene blue, and detected on 660 nm. This method's detection limit was 0.004 mg/L, accuracy was good, and was suitable for great amount water samples detection.

Key words Sulfide; Flow injection; Spectrophotometry; Water

水中硫化物的测定通常采用对氨基二甲基苯胺光度法、碘量法、硫离子选择电极电位滴定法等^[1]。现采用流动注射分光光度法测定水中的硫化物, 在进行比色分析时, 由于显色反应不需达到物理和化学平衡, 显色化合物也不需稳定至一定时间以上, 因而使分析速度大大加快, 操作过程简化^[2]。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

QC 8000型连续流动注射分析仪(美国 Lachat 公司), 含完全自动化的三维取样器和倍率稀释器、样品前处理器、化学反应单元、检测器, 以及数据处理系统。

硫化物标准储备液: 取 0.7491 g 九水合硫化钠 ($Na_2S \cdot 9H_2O$) 于 1 L 容量瓶中, 用 3 mol/L NaOH 溶液溶解并稀释至刻度, 混匀, 每天用碘滴定法标定; 对氨基二甲基苯胺试剂: 取 1.0 g 对氨基二甲基苯胺盐酸盐 [$(CH_3)_2NC_6H_4NH_2 \cdot 2HCl$] 于 1 L 容量瓶中, 用 3 mol/L 盐酸溶液溶解并稀

释至刻度, 混匀, 若制备后的试剂颜色变暗则废弃, 以保证试剂新鲜; 13.3 g/L 三氯化铁溶液: 取 6.65 g 六水合三氯化铁 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 于 500 mL 容量瓶中, 用 0.2 mol/L 盐酸溶液溶解并稀释至刻度, 摇匀; 蒸馏试剂: 在 1 L 容量瓶中加入 700 mL 去离子水, 然后加入 90 mL 浓磷酸, 混匀, 冷却后用去离子水定容, 每月制备; 0.025 mol/L NaOH 溶液(用作载液和标准稀释液)。

1.2 方法原理

流动注射分析流路为: 自动进样器 → 蠕动泵 → 分析模块 → 检测器 → 数据处理系统。硫化物测定流程见图 1。在酸化条件下, 通过在线蒸馏释放出硫化氢 (H_2S), H_2S 气体用扩散池分离并被 NaOH 溶液带出, 在酸性介质中与对氨基二甲基苯胺和三氯化铁反应, 形成亚甲基蓝, 于 660 nm 处比色测定, 其吸光度与样品中 H_2S 浓度成比例。

收稿日期: 2005-03-14; 修订日期: 2005-09-14

作者简介: 孙 威(1979-), 男, 江苏淮安人, 助理工程师, 本科, 从事环境监测工作。

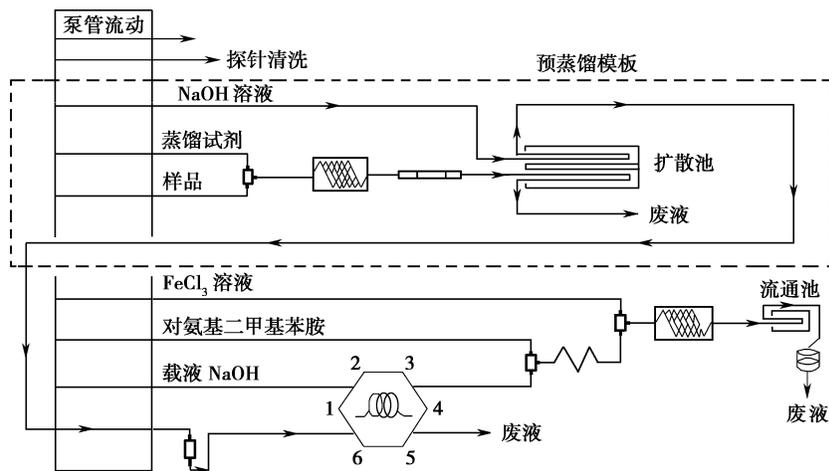


图 1 硫化物测定流程

1.3 测定参数与步骤

1.3.1 测定参数

每个样品分析时间 240 s, 峰宽容忍度 100%, 注入到峰的起始时间为 12 s, 直接测量方式, 标准重复性处理方式取平均值, 校准曲线拟合方式用二次方程, 不强制通过零点, 进样针清洗的最少时间为 139 s, 进样针在样品内的停留时间为 90 s, 样品到达第一个阀的时间为 230 s, 装载周期 90 s, 注入周期 150 s.

1.3.2 测定步骤

准备好试剂, 连接管路, 压下蠕动泵盖, 依次打开自动进样器、蠕动泵、主机与电脑电源, 启动 Om-nion 分析程序, 设置工作参数, 编制样品序列表 (包括运行工作表、运行特性表和通道数据显示), 待基线走稳后开始分析, 最后打印分析结果.

2 结果与讨论

2.1 样品保存

为了避免样品在采集过程中损失, 先在采样容器中加入 10 滴 15 mol/L NaOH 溶液 (约 0.5 mL) 和 400 mg 抗坏血酸, 然后加入 100 mL 样品 (样品 pH 值 > 11), 冷却至 4 °C, 立即分析.

2.2 校准曲线

测定 0.00 mg/L ~ 2.00 mg/L 标准系列, 绘制校准曲线, 回归方程: 浓度 = -4.92e⁻⁵ S² + 0.0689S + 0.0113, 相关系数 r = 0.99993.

2.3 方法检出限

测定 10 次空白, 平均值为 0.007 mg/L, 标准差 s_b 为 0.006 mg/L, 最低浓度 X_L 为 0.019 mg/L,

重复测定 7 次最低浓度得检出限为 0.004 mg/L.

2.4 精密度

取 0.200 mg/L, 1.00 mg/L 和 1.80 mg/L 硫化物标准溶液, 重复测定 6 次, 相对标准偏差分别为 2.0%、1.1% 和 0.7%.

2.5 准确度

对国家环保总局标准样品研究所的标样 205505 (保证值 108 mg/L ± 7 mg/L) 和标样 205506 (保证值 1.97 mg/L ± 0.09 mg/L) 进行 6 次测定, 平均值分别为 108 mg/L 和 1.97 mg/L, 相对标准偏差分别为 0.8% 和 1.2%. 对地表水和废水样品作加标回收试验, 结果见表 1.

表 1 水样加标回收试验结果

| 水样 | | 测定值 | 加标值 | 加标后测定值 | 回收率 |
|-----|------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------|
| | | ρ/(mg·L ⁻¹) | ρ/(mg·L ⁻¹) | ρ/(mg·L ⁻¹) | % |
| 地表水 | 样品 1 | 0.00 | 0.50 | 0.49 | 98.0 |
| | 样品 2 | 0.01 | 0.50 | 0.48 | 94.0 |
| | 样品 3 | 0.03 | 0.50 | 0.50 | 94.0 |
| 废水 | 样品 1 | 0.24 | 1.00 | 1.19 | 95.0 |
| | 样品 2 | 0.31 | 1.00 | 1.23 | 92.0 |
| | 样品 3 | 0.17 | 1.00 | 1.06 | 89.0 |

[参考文献]

[1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 第四版, 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
 [2] 中国环境监测总站《环境水质监测质量保证手册》编写组. 环境水质监测质量保证手册 [M]. 第二版, 北京: 化学工业出版社, 1994.