

氮气吹扫连续流动分析仪法与亚甲基蓝分光光度法测定地下水中的硫化物比较研究

李 亚, 陈凤松, 李会兰*

云南省生态环境厅驻文山州生态环境监测站, 云南 文山

收稿日期: 2022年5月17日; 录用日期: 2022年6月21日; 发布日期: 2022年6月28日

摘 要

本文采用氮气吹扫连续流动分析仪法来测定地下水中硫化物, 并与采用亚甲基蓝分光光度法的测定结果进行对比。根据两种方法测定的空白样、质控样、实样数据, 比较它们的的标准曲线、检出限、测定下限、精密度、正确度等指标, 验证了氮气吹扫连续流动分析仪法是一种高效快捷、稳定可靠、满足相关质控要求的测定地下水硫化物的仪器分析方法。

关键词

氮气吹扫连续流动分析仪, 地下水, 硫化物, 测定, 比较, 验证

Nitrogen Purging Continuous Flow Analyzer and Methylene Blue Spectrophotometry Comparative Study on Determination of Sulfide in Groundwater

Ya Li, Fengsong Chen, Huilan Li*

The Ecological and Environmental Monitoring Station of DEEY in Wenshan, Wenshan Yunnan

Received: May 17th, 2022; accepted: Jun. 21st, 2022; published: Jun. 28th, 2022

Abstract

In this paper, nitrogen purging continuous flow analyzer is used to determine sulfide in ground-
*通讯作者。

文章引用: 李亚, 陈凤松, 李会兰. 氮气吹扫连续流动分析仪法与亚甲基蓝分光光度法测定地下水中的硫化物比较研究[J]. 环境保护前沿, 2022, 12(3): 625-630. DOI: 10.12677/aep.2022.123081

water, and the results are compared with methylene blue spectrophotometry. According to the two methods of determination of blank sample quality control sample, the sample data, and compare their standard curve, detection limit, determination of the lower limit, precision, accuracy and other indicators, to verify the nitrogen purging method of continuous flow analyzer is an effective and efficient, stable and reliable, satisfy the relevant quality control requirements of instrument analysis method for determination of sulfide of groundwater.

Keywords

Nitrogen Purging Continuous Flow Analyzer, Groundwater, The Sulphide, Determination, Comparison, Validation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

地下水(特别是温泉)中通常含有硫化物,其形态主要有溶解性的 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} ,存在于悬浮物中的可溶性硫化物、酸性可溶性金属硫化物以及未电离的有机、无机类硫化物。在酸性条件下,易释放出硫化氢,且硫化氢味臭、毒性大,可与人体内细胞色素、氧化酶及该类物质中的二硫键作用,影响细胞氧化过程,造成细胞组织缺氧,严重时危及人的生命。同时,硫化物自身能腐蚀金属,还可与废水中的微生物发生氧化反应生成硫酸,进而腐蚀下水道等[1]。

常见测定硫化物的方法有亚甲基蓝分光光度法、碘量法等,常见的仪器方法有气相分子吸收法、离子色谱法、连续流动仪法等。这些方法的检出限高于地下水质量标准(GB/T 14848-2017)中硫化物 I 类标准限值[2],不适用。目前方法检出限能低于上述标准限值的只有国家生态环境部 2022 年 3 月 1 日实施的《水质硫化物的测定亚甲基蓝分光光度法》(HJ 1226-2021) [3] 国标法。但是该标准方法测定地下水样品的前处理方法是“酸化-蒸馏-吸收法”,该法操作繁琐、耗时,操作过程不易控制。本文采用氮气吹扫连续流动仪法和国标法对地下水的硫化物测定,探讨氮气吹扫连续流动仪法测定下水中硫化物的便捷性、稳定性、可靠性,为测定地下水硫化物验证一种新的仪器分析方法。

2. 实验部分

2.1. 原理

2.1.1. 氮气吹扫连续流动分析仪法[4]

在自动化连续分析过程中,在氮气流存在的情况下,加入氢氧化钠保护的样品($pH \geq 11$)被酸化成硫化氢并在 $95^\circ C$ 条件下进行加热,硫化氢在氮气的吹扫下进入气相分离器,经过分离的硫化氢被氢氧化钠溶液吸收,吸收液经冷却后重新被酸化,与加入的二甲基对苯二胺二盐和氯化铁进行反应形成亚甲基蓝,在 660 nm 处比色测定。在整个连续流动分析过程中,利用氮气把样品中的硫化氢吹扫出来,并且保护吹扫出来的硫化物在反应过程中不被空气氧化。

2.1.2. 亚甲基蓝分光光度法(HJ 1226-2021) [3]

样品中的硫化物经酸化、蒸馏后,产生的硫化氢用氢氧化钠溶液吸收,生成的硫离子在硫酸铁铵酸性溶液中与 N,N-二甲基对苯二胺反应,生成亚甲基蓝,于 665 nm 波长处测定其吸光度,硫化物含量与

吸光度值成正比。

2.2. 试剂和仪器

2.2.1. 使用的试剂

盐酸、氢氧化钠、三氯化铁、无水乙醇、三氯化铁、二甲基对苯二胺二盐酸盐、曲拉通、硫酸铁铵、抗坏血酸、乙二胺四乙酸二钠均为符合国家标准的分析纯试剂；硫化物标准溶液(生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所)；氮气(瓶装，配高精度减压阀)。

2.2.2. 使用的仪器设备

新制超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)；氮气吹扫连续流动分析仪法：德国 SEAL Analytical 公司生产的 AA3 型连续流动分析仪；亚甲基蓝分光光度法(HJ 1226-2021)：SP-723 型可见分光光度计、智能化蒸馏仪。

2.2.3. 仪器测试条件

使用德国 SEAL Analytical 公司生产的 AA3 连续流动分析仪氮吹法硫化物模块，双光束比色且滤光片波长 660 nm；氮气压力 0.6 bar；每小时样品数 30，样品对冲洗 3:1，进样时间 90 s、冲洗时间 30 s，运行延迟时间 5.0 min，增益 230，AUFS 为 0.04。

2.3. 实验条件

2.3.1. 样品采集

两种方法测定同一个实际样品，该实样为马塘工业园区 9[#]地下监测井抽取，使用 500 mL 棕色具塞磨口玻璃瓶盛装。采样时，先在采样瓶中加入 1 mL 乙酸锌溶液(1 mol/L)，再加水样至近满瓶，然后依次加入 0.5 mL 氢氧化钠溶液(10 g/L)及 1 mL 抗氧化剂溶液，最后加满水，加塞后不留液上空间，常温避光保存。

2.3.2. 标准曲线及测试内容

标准溶液使用生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所生产的硫化物标准贮备液(编号 104431)逐级稀释，并用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液定容于棕色容量瓶内，配成浓度为 2.00 mg/L 的标准使用液。

氮气吹扫连续流动分析仪法：取 8 个 100 mL 棕色容量瓶，先加入 50 mL 氢氧化钠溶液，然后依次加入 2.00 mg/L 硫化物标准使用液 0.00、0.20、0.50、1.00、2.50、5.00、7.50、10.00 mL，再用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液定容，摇匀且常温避光保存。

亚甲基蓝分光光度法(HJ 1226-2021)：取 6 支 100 mL 具塞比色管，各加入 20 mL 氢氧化钠溶液，然后依次取 2.00 mg/L 硫化物标准使用液 0.00、1.00、2.50、5.00、7.50、10.00 mL，再分别加入除氧去离子水至 60 mL，沿吸收管壁缓慢加入 10 mL N,N-二甲基对苯二胺溶液，立即盖塞并缓慢倒转一次，拔塞，沿吸管壁缓慢加入 1 mL 硫酸铁溶液，立即盖塞并充分摇匀，放置 10 min 后，用除氧去离子水定容至标线，摇匀。使用 30 nm 光程比色皿，以除氧去离子水作参比，在波长 665 nm 处测量吸光度。

3. 实验结果与讨论

3.1. 校准曲线的绘制

3.1.1. 氮气吹扫连续流动分析仪法的标准曲线

以硫化物的浓度值(mg/L)为横坐标，以峰高(信号值)为纵坐标，建立标准曲线。结果见表 1。

Table 1. Standard curve for the nitrogen purged continuous flow analyzer method**表 1.** 氮气吹扫连续流动分析仪法的标准曲线

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
理论浓度值(mg/L)	0.000	0.004	0.010	0.020	0.050	0.100	0.150	0.200
峰高(信号值)	10020	11032	11890	13477	19189	28376	36059	45136
回归方程	$y = 5.714803 * 10^{-6}x - 5.838919 * 10^{-2}$							
相关系数	0.9997							

3.1.2. 亚甲基蓝分光光度法的标准曲线

以硫化物的含量值(μg)为横坐标, 以扣除零点后的吸光度值为纵坐标, 建立标准曲线。结果见表 2。

Table 2. Standard curve for methylene blue spectrophotometry**表 2.** 亚甲基蓝分光光度法的标准曲线

序号	1	2	3	4	5	6
硫化物含量(μg)	0.00	2.00	5.00	10.00	15.00	20.00
吸光度	0.019	0.089	0.196	0.340	0.498	0.648
减空白后吸光度	0.000	0.070	0.177	0.321	0.479	0.629
回归方程	$y = 0.0312x + 0.009$					
相关系数	0.9995					

从表 1、表 2 中可以看出, 氮气吹扫连续流动分析仪法的相关系数 $r = 0.9997$, 亚甲基蓝分光光度法的相关系数 $r = 0.9995$, 虽然两者的均满足 ≥ 0.999 质量保证要求, 但氮气吹扫连续流动分析仪法的线性优于亚甲基蓝分光光度法。

3.2. 方法检出限的计算

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) [5]的规定, 用两种方法分别重复测定 7 次空白试验, 并计算相应的标准偏差, 按公式(1)计算该方法的检出限:

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

其中 MDL 表示方法检出限; n 表示重复测定次数; t 表示自由度为 $(n-1)$, 置信度为 99% 时的 t 分布; S 表示 n 次平行测定的标准偏差。通过计算得出氮气吹扫连续流动分析仪法、亚甲基蓝分光光度法的检出限均为 0.002 mg/L, 测定下限均为 0.008 mg/L。两种方法实际测得检出限均满足《水质硫化物的测定亚甲基蓝分光光度法》(HJ 1226-2021) [3]的检出限要求, 也小于地下水质量标准(GB/T 14848-2017)中硫化物 I 类标准限值(≤ 0.005 mg/L) [2]。

3.3. 方法精密度与正确度

3.3.1. 方法精密度测试数据

用两种方法分别对生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所生产的硫化物质控样(编号为 205544、205547、205545)进行 7 次测定, 计算每组数据的平均值、标准偏差、相对标准偏差, 试验结果见表 3。从表 3 中发现两个方法的相对标准偏差在 0.59%~4.0%之间, 值得注意的是, 氮气吹扫连续流动分析仪法测定结果的相对标准偏差都较小, 说明该仪器法更测定更加稳定。

Table 3. Precision data sheet**表 3.** 精密度数据表

序号	亚甲基蓝分光光度法测定值(mg/L)			氮气吹扫连续流动分析仪法测定值(mg/L)		
	205544	205547	205545	205544	205547	205545
1	2.28	2.97	3.44	2.27	2.83	3.43
2	2.20	3.00	3.44	2.27	2.78	3.43
3	2.15	2.79	3.37	2.25	2.77	3.42
4	2.19	3.12	3.36	2.26	2.78	3.45
5	2.22	3.00	3.55	2.28	2.83	3.45
6	2.20	2.81	3.52	2.29	2.86	3.44
7	2.23	2.87	3.47	2.26	2.82	3.45
平均值	2.21	2.94	3.45	2.27	2.81	3.44
质控样保证值	2.28 ± 0.13	2.90 ± 0.24	3.38 ± 0.25	2.28 ± 0.13	2.90 ± 0.24	3.38 ± 0.25
相对误差 RE (%)	-3.1	1.4	2.1	-0.4	-3.1	1.8
标准偏差 S	0.04	0.12	0.07	0.013	0.034	0.012
相对标准偏差 RSD (%)	1.8	4.0	2.0	0.59	1.2	0.35

3.3.2. 方法正确度测试数据

为了验证方法测定实际样品的可行性,采集马塘工业园区 9[#]地下监测井水样进行水样及加标水样进行 7 次试验,试验结果见表 4。由表 4 可知马塘工业园区 9[#]地下监测井水样中未检出硫化物,氮气吹扫连续流动分析仪法测定结果相对标准偏差为 1.8%,加标回收率为 98.0%~102%,亚甲基蓝分光光度法结果相对标准偏差为 4.0%,加标回收率 64.0%~72%。氮气吹扫连续流动分析仪法该方法精密度和加标回收率均大于亚甲基蓝分光光度法,说明流动分析法能够满足实际具体环境监测分析的试验要求。

Table 4. Real sample and standard test results of 9[#] underground monitoring well in Matang industrial park**表 4.** 马塘工业园区 9[#]地下监测井实样及加标测试结果

方法	监测井水样	测定值(mg/L)	均值(mg/L)	RSD%	加标回收率%
亚甲基蓝分光光度法	N.D.	0.032	0.034	4.0	64
	N.D.	0.034			68
	N.D.	0.035			70
	N.D.	0.036			72
	N.D.	0.033			66
	N.D.	0.034			68
	N.D.	0.033			66
氮吹连续流动仪法	N.D.	0.049	0.050	1.8	98.0
	N.D.	0.051			102
	N.D.	0.051			102
	N.D.	0.049			98.0
	N.D.	0.050			100
	N.D.	0.051			102
	N.D.	0.050			100

备注: N.D.表示未检出。

4. 结论

通过实验, 氮气吹扫连续流动分析仪法测定地下水硫化物的校准曲线相关系数 ≥ 0.999 , 相对标准偏差在 30%以内, 检出限为 0.002 mg/L, 该检出限比现有方法中检出限都要低, 满足《地下水环境环境质量》(GB/T 14848-2017)中硫化物 I 类标准值。加标回收率在 98%~102%, 回收率结果比手工方法更高, 结果比较满意。实验结果与张松等人研究结果一致, 验证了氮气吹扫连续流动分析仪法测定地下水硫化物的可行性、可靠性及稳定性。

另外, 与亚甲基蓝分光光度法方法相比, 氮气吹扫连续流动分析仪法样品分析速度快, 仪器操作简单, 质控样测试结果准确度、加标回收率更高, 适合批量分析, 且对环境污染小, 试剂消耗量小等优点, 对地下水水质监测有重要的应用意义, 可以考虑用该法进行地下水水质中硫化物的监测。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局. 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] 文冬光, 孙继朝, 何江涛, 等. GB/T 14848-2017. 地下水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [3] 生态环境部. HJ 1226-2021. 水质硫化物的测定亚甲基蓝分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [4] 张松, 程训强. 氮气吹扫连续流动分析仪法测试地表水和废水中的硫化物[J]. 环保科技, 2019, 25(3): 45-49.
- [5] 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, 2021.